

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年9月25日 (25.09.2003)

PCT

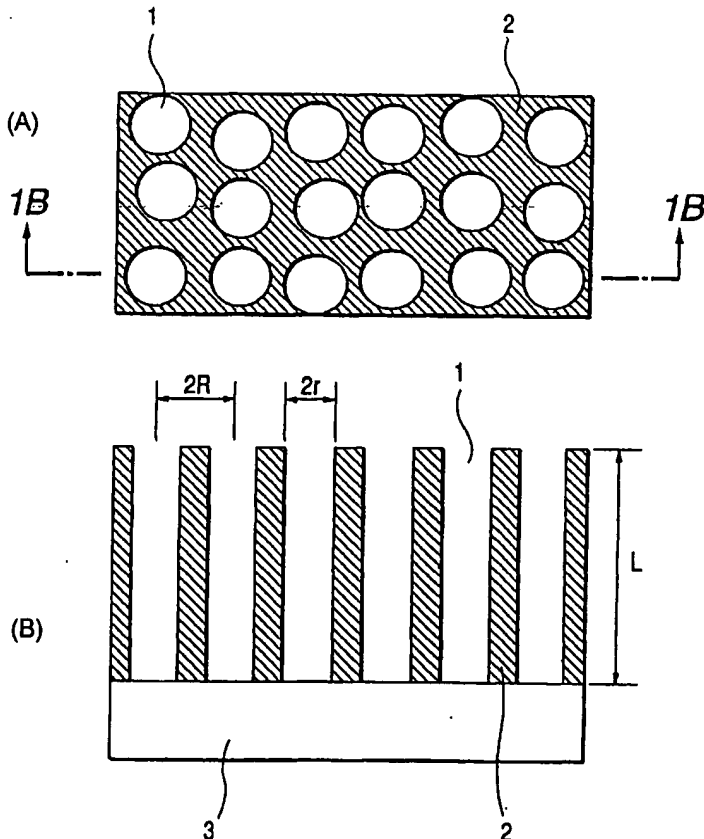
(10) 国際公開番号
WO 03/078688 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 30/00, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 Tokyo (JP).
- B28B 3/00, C01B 33/12, C01G 17/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03000
- (22) 国際出願日: 2003年3月13日 (13.03.2003) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福谷 和彦 (FUKUTANI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 田 透 (DEN, Tohru) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- 特願2002-073112 2002年3月15日 (15.03.2002) JP
- 特願2002-073113 2002年3月15日 (15.03.2002) JP
- 特願2002-363165 2002年12月13日 (13.12.2002) JP
- (74) 代理人: 岡部 正夫, 外 (OKABE, Masao et al.); 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内 3 丁目 2 番 3 号 富士ビル 6 0 2 号室 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: POROUS MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 多孔質体、及びその製造方法



(57) Abstract: A nanostructure of porous material, comprising a plurality of columnar bores and regions surrounding the same, the regions being oxide amorphous regions comprising C, Si, Ge or a combination of these. The nanostructure can be used as a function material, such as a luminescent device, an optical device or a microdevice, or as a filter.

(57) 要約: 多孔質体であって、複数の柱状の孔とそれを取り囲む領域を備え、該領域はC、Si、Geあるいはこれらの組み合わせ材料を含み構成される酸化物非晶質領域であるナノ構造体。発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料、あるいはフィルターとして使用できる。

WO 03/078688 A1

BEST AVAILABLE COPY



(81) 指定国 (国内): AU, BR, CN, IN, KR, MX, SG, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

多孔質体、及びその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、多孔質体及びその製造方法に関する。

背景技術

近年、機能性材料としての微細構造体への関心が高まっている。

- 10 こうした微細構造体の作製手法としては、フォトリソグラフィーなどの微細パターン形成技術に代表される半導体加工技術によって直接的に微細構造体を作製する手法が挙げられる（例えば特開平5-55545号公報（第3頁、第1図）参照）。

- 15 また、上述の半導体加工技術とは別に、材料の自己組織化（*self-organization*）現象あるいは自己形成化現象を利用する手法がある。即ち、自然に形成される規則的な構造をベースに、新規な微細構造体を実現しようというものである。

- 20 この自己組織化現象あるいは自己形成化現象を利用する手法では、ミクロンオーダーは勿論、ナノオーダーの構造体を実現できる可能性があるため、多くの研究が行われているものの、その手法は十分に確立されているとはいえず、新規な微細構造体の提供やその製造方法の確立が求められていた。

発明の開示

そこで、本発明の目的は、新規な多孔質体、及びその製造方法を提供することを目的とする。

- 25 本発明に係る多孔質体は、複数の柱状の孔とそれを取り囲む領域を備え、該領域はSi、Geあるいはこれらの組み合わせ材料を含み構成される酸化

物非晶質領域であることを特徴とする。

ここで、前記柱状の孔は、実質的に分岐していないことが好ましい。

- 前記複数の孔同士の平均中心間距離が 30 nm 以下であったり、前記柱状の孔の径が 20 nm 以下であることが好ましい。本発明によれば、前記複数の
- 5 孔の径が深さ方向に実質的に同一である多孔質体を得られる。

前記酸化物非晶質領域には、アルミニウムが含まれていてもよい。なお、前記多孔質体が基板上に形成されている場合には、前記柱状の孔の深さ方向が、該基板に対して略垂直である多孔質体を得られる。

- また、本発明に係る多孔質体は、第 1 の材料と第 2 の材料を含み構成される構造体から該第 1 の材料を除去して得られる酸化物多孔質体であって、該
- 10 構造体は、該第 1 の材料を含み構成される柱状の部材が、該第 2 の材料を含み構成される非晶質領域に取り囲まれている構造を有し、且つ該構造体には該第 2 の材料が、該第 1 の材料と第 2 の材料の全量に対して 20 a t o m i c % 以上 70 a t o m i c % 以下の割合で含まれていることを特徴とする。

- 15 前記第 1 の材料として、アルミニウムを用いることができる。

前記第 2 の材料として、S i、G e、S i G e あるいは、これらの組み合わせ材料を用いることができる。

記複数の孔同士の平均中心間距離は 30 nm 以下であり、および／または前記柱状の孔の径は 20 nm 以下であるのがよい。

- 20 本発明に係る多孔質体の製造方法は、第 1 の材料と第 2 の材料を含み構成される構造体であって、該第 1 の材料を含み構成される柱状の部材が、該第 2 の材料を含み構成される領域に取り囲まれている構造体を用意する工程、該構造体から該柱状の部材を除去する除去工程、及び前記領域を酸化する工程を有することを特徴とする。

- 25 前記構造体には該第 2 の材料が、該第 1 の材料と第 2 の材料の全量に対して 20 a t o m i c % 以上 70 a t o m i c % 以下の割合で含まれているの

がよい。

ここで、前記第1の材料としては、例えばアルミニウムである。前記第2の材料としては、例えばSi、Ge、SiGe、あるいはこれらの組み合わせ材料である。

- 5 前記構造体は、非平衡状態で成膜する成膜法を用いて形成するのがよい。前記除去工程は、酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングで行うことができる。

前記除去工程後、当該除去工程により形成される細孔の孔径を広げること
できる。係る孔径の拡大処理は、前記領域を酸化する前に行なってもよいし、

- 10 前記領域を酸化した後に行なってもよいし、あるいは前記領域を酸化すると同時に
行なってもよい。

前記柱状の部材の径が20nm以下であり、前記複数の柱状の部材同士の平均
中心間距離が30nm以下であるのがよい。

- 15 なお、前記除去工程により前記多孔質体を形成後、前記領域を酸化処理して
もよいし、あるいは前記除去工程により前記構造体に細孔を形成すると同時
に、前記領域を酸化処理してもよい。

- 20 また、本発明に係る多孔質体の製造方法は、アルミニウムとシリコンを含
み構成される構造体であって、アルミニウムを含み構成される柱状の部材と
該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、且つアルミニウムとシリコ
ンの全量に対してシリコンを20atomic%以上70atomic%
以下含有する構造体を用意する工程、該構造体から該柱状の部材を除去して
多孔質体を形成する工程、及び該多孔質体を酸化する工程を有することを特
徴とする。

前記シリコン領域には、ゲルマニウムが含まれていてもよい。

- 25 また、本発明に係る多孔質体の製造方法は、アルミニウムを含む柱状構造
体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコ

ンの全量に対してシリコンを20 atomic %以上70 atomic %以下の割合で含有する構造体を用意する工程、及び該構造体を陽極酸化処理する工程を有することを特徴とする。

5 なお、既述の本発明に係る多孔質体は、フィルターやマスク材として利用することができる。

また、本発明に係る酸化物多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲む領域を有する酸化物多孔質体であって、該細孔の平均孔径が20 nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が30 nm以下であることを特徴とする酸化物多孔質体である。なお、前記領域は、第1の材料の酸化物を含んでいて
10 もよい第2の材料の酸化物を主成分とする領域である。

また、本発明に係る酸化物多孔質体の製造方法は、第1の材料と第2の材料を含み構成される構造体であって、該第1の材料を含み構成される柱状の部材が、該第2の材料を含み構成される領域に取り囲まれており、且つ該構造体には該第2の材料が、該第1の材料と第2の材料の全量に対して20 a
15 t o m i c %以上70 a t o m i c %以下の割合で含まれている該構造体を用意する工程、該構造体から該柱状の部材を除去する除去工程、及び除去工程と同時あるいは除去工程後に該構造体を酸化処理する工程を有することを特徴とする。

前記第1の材料がアルミニウムで、第2の材料がシリコン、ゲルマニウム
20 またはシリコンとゲルマニウムであるのが好ましい。

また、本発明に係る多孔質体は、柱状の孔及びそれを取り囲む領域を含み構成され、該領域が絶縁性領域となっていることを特徴とする。多孔質体全体を酸化しておいてもよいし、細孔の細孔壁付近を選択的に酸化処理し、細孔壁内部には、非酸化領域を残存させておいてもよい。

25 ここで、前記領域（即ち、多孔質体）にアルミニウムが1%以上20%以下含まれていてもよい。単位はa t o m i c %である。

上記割合は、第 1 の材料がアルミニウムで第 2 の材料がシリコンの場合には、
S i 多孔質体中に含まれるアルミニウムの割合のことである。当該割合には、
多孔質体中に含まれる酸素量は除いている。

5 なお、上記した多孔質体を利用することで、フィルターやエッチングなど
に用いられるマスク材の提供も可能となる。

図面の簡単な説明

図 1 A 及び図 1 B は、本発明に係る酸化物多孔質体の一例を示す概略図で
ある。

10 図 2 A、図 2 B、図 2 C 及び図 2 D は、本発明に係る酸化物多孔質体の製
造方法の一実施態様を示す工程図である。

図 3 は、本発明に係る酸化物多孔質体の製造方法の他の実施態様を示す工
程図である。

15 図 4 は、本発明に係る酸化物多孔質体の製造方法の他の実施態様を示す工
程図である。

図 5 A、図 5 B、図 5 C、図 5 D 及び図 5 E は、本発明に係る酸化物多孔
質体の製造方法の一例を示す説明図である。

図 6 A、図 6 B、図 6 C、図 6 E 及び図 6 D は、本発明に係る酸化物多孔
質体の製造方法の他の例を示す説明図である。

20 図 7 は、本発明における構造体の成膜方法の一例を示す概略図である。

図 8 は、本発明に係る陽極酸化方法の概略を示す図である。

図 9 は、本発明に係る酸化物多孔質体の一例を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

25 以下、本発明を詳細に説明する。

まず、はじめに本発明に適用できる構造体について説明する。

(1) 本発明に適用できる構造体

本発明に適用できる構造体は、第1の材料と第2の材料を含み構成される構造体であって、該第1の材料を含み構成される柱状の部材が、該第2の材料を含み構成される領域に取り囲まれており、且つ該構造体には該第2の材料が、該第1の材料と第2の材料の全量に対して20 atomic %以上70 atomic %以下の割合で含まれていることを特徴とする。本発明に係る多孔質体は、上記構造体から前記柱状の部材を除去する除去処理、及び酸化処理工程を含むことにより得られる。これら二つの処理は、除去処理と同時に酸化処理を行ってもよいし、除去処理後に酸化処理を行なってもよいし、酸化処理後に除去処理を行なってもよい。ここでいう同時とは、時間的に厳密に同時である必要は無く、例えばエッチングによる除去工程を行った基体が結果として酸化されている場合等を含むものである。

上記割合は、構造体を構成する前記第1の材料と第2の材料の全量に対する前記第2の材料の割合のことであり、好ましくは25 atomic %以上65 atomic %以下、より好ましくは30 atomic %以上60 atomic %以下である。

なお、実質的に柱状形状が実現していればよく、例えば柱状の部材の成分として第2の材料が含まれていてもよいし、前記領域に第1の材料が含まれていてもよい。また、上記柱状の部材やその周囲の領域に酸素、アルゴンなどが含まれていてもよい。

上記割合は例えば誘導結合型プラズマ発光分析法(ICP-AES)で定量分析することにより得られる。atomic %を単位として用いているが、wt %を単位として用いる場合には、20 atomic %以上70 atomic %以下とは、20.65 wt %以上70.84 wt %以下となる(第1の材料としてAlの原子量を26.982、第2の材料としてSiの原子量を28.086として換算している)。

- 第1の材料としては、AlやAuやAgやMgなどが挙げられる。第2の材料としては、Si、Ge、 Si_xGe_{1-x} などが挙げられる。特に第2の材料としては、非晶質となり得る材料であることが望ましい。第1及び第2の材料としては、両者の成分系相平衡図において、共晶点を有する材料（いわゆる共晶系の材料）であることが好ましい。特に共晶点が300℃以上好ましくは400℃以上であるのがよい。また、第1及び第2の材料として共析系を用いることもできる。なお、第1の材料と第2の材料として好ましい組み合わせとしては、第1の材料としてAlを用い、第2の材料としてSiを用いる形態、第1の材料としてAlを用い、第2の材料としてGeを用いる形態、あるいは第1の材料としてAlを用い、第2の材料として Si_xGe_{1-x} （ $0 < x < 1$ ）を用いるのが好ましい。なお、前記多孔質体を構成する前記領域に含まれる第1の材料（例えばアルミニウム）の割合としては、1% atomic %以上20% atomic %以下であることが好ましい。ここで、上記割合には、多孔質体中に含まれる含有酸素量は考慮していない。
- 15 前記柱状の部材を取り囲む領域は、非晶質であることが望ましい。
- 前記柱状の部材の平面形状としては円形あるいは楕円形状である。
- 前記構造体には、前記第2の材料を含み構成されるマトリックス中に複数の前記柱状の部材が分散していることになる。柱状の部材の径（平面形状が円の場合は直径）は、主として前記構造体の組成（即ち、前記第2の材料の割合）に応じて制御可能であるが、その平均径は、0.5 nm以上50 nm以下、好ましくは0.5 nm以上20 nm以下、さらに好ましくは0.5 nm以上10 nm以下である。ここでいう径とは図1Bにおける $2r$ である。なお、楕円等の場合は、最も長い外径部が、上記範囲内であればよい。ここで平均径とは、例えば、実際のSEM写真（約100 nm×100 nmの範囲）で観察される柱状の部分を、その写真から直接、あるいはコンピュータで画像処理して、導出される値である。なお、上記構造体をどのようなデバ
- 20
- 25

イスに用いるか、あるいはどのような処理を行うかにもよるが、平均径の下
限としては1 nm以上、あるいは数nm以上であることが実用的な下限値で
ある。

また、複数の柱状の部材間の中心間距離2R（図1B）は、2 nm以上3
5 0 nm以下、好ましくは5 nm以上20 nm以下、更に好ましくは5 nm以
上15 nm以下である。勿論、中心間距離の下限として上記2Rは柱状の部
材どうしが接触しない間隔は最低限備えている必要がある。

孔径の平均として20 nm以下、平均中心間距離として30 nm以下である
ことが特に好ましい。

10 前記構造体は、膜状の構造体であることが好ましく、かかる場合、前記柱
状の部材は膜の面内方向に対して略垂直になるように前記第2の材料を含
み構成されるマトリックス中に分散していることになる。膜状構造体の膜厚
としては、特に限定されるものではないが、1 nm～100 μ mの範囲で
適用できる。プロセス時間等を考慮してより現実的な膜厚としては、1 nm
15 ～1 μ m程度である。特に300 nm以上の膜厚でも柱状構造が維持され
ていることが好ましい。また、柱状の部材は厚さ方向に対して実質的に分岐
を持たない柱状構造である。

前記構造体は膜状の構造体であることが好ましく、基板上に当該構造体が
設けられていてもよい。基板としては、特に限定されるものではないが、石
20 英ガラスなどの絶縁性基板、シリコン基板、ガリウム砒素、あるいはインジ
ウム燐などの半導体基板、アルミニウムなどの金属基板あるいは支持部材と
しての基板上に上記構造体が形成できるのであれば、フレキシブル基板（例
えばポリイミド樹脂など）も用いることができる。前記柱状の部材は基板に
対して略垂直に形成されている。なお、カーボン基板も用いることができる。
25 シリコン基板を用いる場合には、P型、N型、高抵抗あるいは低抵抗基板を
用いることができる。

前記構造体は、非平衡状態で成膜する方法を利用して作製することができる。当該成膜方法としては、スパッタリング法が好ましいが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（E B 蒸着）、イオンプレーティング法をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。スパッタリング法で行う場合には、マグネトロンスパッタリング、R F スパッタリング、E C R スパッタリング、D C スパッタリング法を用いることができる。スパッタリング法で行う場合は、アルゴンガス雰囲気中で反応装置内の圧力を 0.2 から 1 P a 程度、あるいは 0.1 から 1 P a 程度にして成膜を行う。スパッタリングの際には、ターゲット原料として前記第 1 の材料と第 2 の材料をそれぞれ別途用意しても良いが、予め所望の割合で第 1 の材料と第 2 の材料が焼成されたターゲット材料を用いてもよい。なお、スパッタリング法の中でも、前記構造体が成長する基板に、プラズマが実質的に接しない状態でスパッタリングを行うことも好ましい。

基板上に形成される前記構造体は、基板温度を 20℃以上 300℃以下、好ましくは 20℃以上 200℃以下、さらに好ましくは 100℃以上 150℃以下で形成されることが好ましい。

前記構造体から前記柱状の部材を除去（ウェットエッチングあるいはドライエッチングなど）することにより複数の柱状の孔を有する多孔質体が形成される。エッチングには、柱状の部材を選択的に除去できればよく、エッチング液としては例えば、磷酸、硫酸、塩酸、硝酸などの酸が好適である。当該除去により形成される多孔質体の孔は、互いに連結せず独立していることが好適である。多孔質体を酸化等する場合には、細孔を有する構造体を完全に酸化してもよいし、主としてその孔壁を酸化し、孔壁内部に非酸化処理部を残存させていてもよい。

（2）次に、本発明に適用できる構造体における第 1 の材料（第 1 の材料は、柱状の部材を構成する。）と第 2 の材料（第 2 の材料は、柱状の部材を

取り囲む領域を構成する。)の割合について説明する。

本発明に記載の多孔質体が提供できるようになったのは、本発明者らの鋭意努力により以下に説明する構造体を得られたからである。

図7に示すガラス基板11上に、RFマグネトロンスパッタリング法を用
5 いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して55 atomic
c%含んだアルミニウムシリコン混合膜(即ち、本発明に適用できる構造体)
を約200nm形成する。

ターゲットには、図7に示すように、4インチのアルミニウムターゲット1
2上に15mm角のシリコンチップ13を8枚おいたものを用いた。スパッ
10 タ条件は、RF電源を用いて、Ar流量:50sccm、放電圧力:0.7
Pa、投入電力:1kWとした。また、基板温度は室温とした。

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット12上にシリ
コンチップ13を8枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれ
に限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリ
15 コン混合膜の組成が約55 atomic%近辺になれば良い。また、ターゲ
ットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定し
たものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたもの
でも良いし、シリコンとアルミニウムの粉末を焼結したターゲットを用いて
も良い。

20 次に、このようにして得られたアルミニウムシリコン混合膜をICP-A
ES(誘導結合型プラズマ発光分析)にて、シリコンのアルミニウムとシリ
コンの全量に対する分量(atomic%)を分析した。その結果、シリコ
ンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量は約55 atomic%
であった。なお、ここでは測定の都合上、基板として、カーボン基板上に堆
25 積したアルミニウムシリコン混合膜を用いた。

FE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて、アルミニウムシリコン

混合膜を観察した。シリコンに囲まれた円形のアルミニウムナノ構造体が二次元的に配列していた。アルミニウムナノ構造体部分の孔径は3 nmであり、その平均中心間隔は7 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは200 nmであり、それぞれのアルミニウムナノ構造体部分はお互いに独立していた。

また、X線回折法でこの試料を観察した所、結晶性を示すシリコンのピークは確認できず、シリコンは非晶質であった。なお、アルミニウムの結晶性を示すピークが複数確認でき、少なくともアルミニウムの一部は多結晶であることが示された。

従って、シリコンに周囲を囲まれた間隔2Rが7 nm、径2rが3 nm、高さLが200 nmのアルミニウム細線を含んだアルミニウムシリコンナノ構造体を作製することができた。

このように、アルミニウムシリコン混合膜をスパッタ法などの非平衡状態で物質を形成する成膜法で形成することで、基板表面上のシリコンマトリックス内に数nmスケールのアルミニウム量子ドットあるいはアルミニウム量子細線などのアルミニウムナノ構造体を有するアルミニウムシリコンナノ構造体を形成することを、本発明者らは見出した。

(比較例)

また、比較試料Aとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して15 atomic%含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200 nm形成した。ターゲットには、4インチのアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップ13を2枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWとした。また、基板温度は室温とした。

FE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて、比較試料Aを観察した。

基板真上方向から見た表面の形状は、アルミニウム部分は円形状にはなっておらず、アルミニウムが連続的に繋がった形状になっていた。即ち、アルミニウムの柱状構造体がシリコン領域内に均質に分散した微細構造体となっていなかった。さらに、その大きさは10 nmを遥かに超えていた。また、
5 断面をFE-SEMにて観察した所、アルミニウム部分の幅は15 nmを超えていた。なお、このようにして得られたアルミニウムシリコン混合膜をICP-AES（誘導結合型プラズマ発光分析）にて、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量（atomic%）を分析した。その結果、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量は約15 atomic%であった。
10

さらに、比較試料Bとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して75 atomic%含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200 nm形成した。ターゲットには、4インチのアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップ13を
15 14枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50 sccm、放電圧力：0.7 Pa、投入電力：1 kWとした。また、基板温度は室温とした。

FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、比較試料Bを観察した。基板真上方向から見た試料表面には、アルミニウム部分を観察することができなかつた。また、断面をFE-SEMにて観察しても、明確にアルミニウム部分を観察することができなかつた。なお、このようにして得られたアルミニウムシリコン混合膜をICP-AES（誘導結合型プラズマ発光分析）にて、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量（atomic%）を分析した。その結果、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量は約75 atomic%であった。
20
25

また、比較試料Aを作製した場合と、シリコンチップの枚数の条件のみを

- 変え、アルミニウムシリコン混合体の全量に対するシリコンの割合が、20 atomic%、35 atomic%、50 atomic%、60 atomic%、70 atomic%である試料を作製した。アルミニウムの柱状構造体がシリコン領域内に分散した微細構造体となっている場合を○、なっていない場合を×としたものを以下に示す。なお、柱状構造体の均一性という点では、シリコンの割合が30以上60 atomic%であることが好ましい。また、シリコンの割合が65や70 atomic%の場合は、アルミニウムの結晶性が低く、アモルファス状態に近くなっていた。

表 1

シリコンの割合 (atomic%)	微細構造体
15 (比較試料A)	×
20	○
25	○
35	○
50	○
55	○
60	○
65	○
70	○
75 (比較試料B)	×

10

このように、アルミニウムとシリコンの全量に対するシリコン含有量を、20 atomic%以上70 atomic%以下に調整することで、アルミニウムの柱状構造体がシリコン領域内に分散した構造体可以实现できる。アルミニウムとシリコンの組成を変化させることで、柱状構造体の孔径の制御が可能であり、また、直線性に優れたアルミニウム細線の作製が可能になる。

15

なお、構造の確認には、SEMの他にもTEM（透過型電子顕微鏡）等を利用するのがよい。

さらに、比較試料Cとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して55 atomic %含んだ
5 アルミニウムシリコン混合膜を約200 nm形成した。ターゲットには、4インチのアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップ13を8枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50 sccm、放電圧力：0.7 Pa、投入電力：1 kWとした。また、基板温度は350℃とした。

10 FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、比較試料Cを観察した。基板真上方向から見た試料表面には、大きなアルミニウムの塊が確認できた。また、エックス線回折測定により、シリコンが結晶化していることが確認された。つまり、柱状構造を有するアルミニウムナノ構造体を確認することができず、シリコン領域も非晶質ではなく結晶化していた。即ち、基板温度が
15 高すぎると、より安定な状態に変化してしまうため、このようなアルミニウムナノ構造体を形成する膜成長ができていないと思われる。

なお、柱状の部材が分散した構造体を得る為に、ターゲットの組成をAl : Si = 55 : 45などに設定することも好ましい形態である。

第1の材料としてアルミニウムを、第2の材料としてシリコンを用いた場
20 合を説明したが、第1あるいは第2の材料として適用できる既述の材料を用いた場合も同様であった。

以下、上記した構造体を利用した本発明の多孔質体及びその製造方法に関して説明する。

（3）本発明に係る多孔質体

25 本発明に係る多孔質体は、複数の柱状の孔とそれを取り囲む領域を備え、該領域はSi、Geあるいはこれらの組み合わせ材料を含み構成される酸化物

非晶質領域であることを特徴とする。

図 1 A において、1 は複数の柱状の孔を、2 はそれを取り囲む酸化物領域（例えば、S i、G e あるいはこれらの組み合わせ材料により形成される。）である。図 1 B において 3 は基板である。

- 5 図 1 B は、図 1 A の破線 1 B - 1 B に沿って多孔質体を切断したときの模式的断面図である。

図 1 B に示すように、本発明によれば、実質的に分岐していない孔を有する多孔質体を得られる。同図からも明らかなように、細孔がお互いに独立し、かつ膜面（あるいは基板）に対して垂直又はほぼ垂直な細孔を得られる。

- 10 本発明によれば、前記複数の孔同士の平均中心間距離（図 1 B 中の $2 R$ ）を 30 nm 以下にしたり、前記柱状の孔の平均径を 20 nm 以下（図 1 B 中の $2 r$ ）にすることができる。

好ましくは、細孔の径 $2 r$ は $0.5 \sim 15 \text{ nm}$ であり、その中心間距離の間隔 $2 R$ は $5 \sim 20 \text{ nm}$ である。また、長さ L は $0.5 \text{ nm} \sim$ 数 $\mu \text{ m}$ 、好ましくは $2 \text{ nm} \sim 5 \mu \text{ m}$ の範囲である。ここで平均孔径とは、例えば、実際の SEM 写真（約 $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ の範囲）で観察される細孔部分をコンピュータで画像処理（抽出）して、その穴を楕円と仮定し画像解析して得られた長軸の平均のことを指している。

- 15 また、本発明に係る多孔質体内の細孔は、図 1 B に示されるように、細孔と基板を直接つなげることができるが、これに限定されるものではなく、基板と細孔をつなげなくても良い。

- また、本発明に係る多孔質体を構成している領域 2 の組成は、第 2 の材料の酸化物を主成分とするが、数から数十 $\text{atomic} \%$ 程度の他の元素、例えばアルミニウム（A l）、アルゴン（A r）などの各種の元素を含有してもよい。特に、柱状の細孔が存在する位置にアルミニウムなどの上述した第 25 1 の材料を含み構成される柱状の部材が存在していた場合は、多孔質体内に

アルミニウム等が存在する。柱状の部材を構成していた第 1 の材料は、多孔質の孔壁面付近でその濃度は高く、孔壁内部では低くなる。即ち、多孔質体内の第 1 の材料は、面内方向に濃度分布を持つことになる。勿論、熱処理等によりアルミニウムなどの上記第 1 の材料の拡散を促せば、その濃度分布は減少する。

なお、多孔質体は、孔壁面付近、その内部ともに非晶質構造をとる。

第 2 の材料とは、Si、SiGe、Geあるいはこれらの組み合わせ材料などである。

また、本発明に係る多孔質体を構成している領域 2 の構造は、非晶質構造であり、細孔部分の基板上面からみた形状は、図 1 A のように、ほぼ円形のものでも良いし、また楕円形など任意の形状のものでもよい。

また、本発明のシリコン多孔質体を構成している細孔部分の基板断面からみた形状は、図 1 B のように長方形形状でも良いし、正方形や台形など任意の形状のものでもよい。

また、前記複数の孔の径が深さ方向に実質的に同一であることが好ましい。なお、前記領域 2 には、アルミニウムが含まれていてもよい。なお、本発明によれば、前記細孔の長さとの孔径の比であるアスペクト比（長さ／孔径）を 0.1～10000 にすることができる。

また、本発明に係る多孔質体は、第 1 の材料と第 2 の材料を含み構成される構造体から該第 1 の材料を除去して得られる酸化物多孔質体であって、該構造体は、該第 1 の材料を含み構成される柱状の部材が、該第 2 の材料を含み構成される非晶質領域に取り囲まれている構造を有し、且つ該構造体には該第 2 の材料が、該第 1 の材料と第 2 の材料の全量に対して 20 atomic % 以上 70 atomic % 以下の割合で含まれていることを特徴とする。前記第 1 の材料は、例えばアルミニウムであり、前記第 2 の材料は、例えば Si、Ge、SiGe あるいは、これらの組み合わせ材料である。

また、本発明に係る酸化物多孔質体は、柱状形状の細孔と酸化物領域を有する膜状の構造体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が20 nm以下で、平均間隔が30 nm以下であり、かつ前記細孔が前記酸化物領域で隔てられていることを特徴とする。

- 5 前記細孔は、図1Bに示されているようにシリコン酸化物領域により、お互いに分離されており、互に連結しないで独立しており、また、基板に対して垂直またはほぼ垂直に形成されている。

- また、本発明に係る酸化物多孔質体を構成している細孔の形状は、図1Bに示されているように柱状形状である。また、細孔の孔径（平均孔径を示す） $2r$ は20 nm以下であり、細孔の間隔（平均間隔を示す） $2R$ は30 nm以下である。好ましくは、細孔の径 $2r$ は1～15 nmであり、その間隔 $2R$ は5～20 nmである。また、長さ L は5 nm～数 μ m、好ましくは2 nm～1000 nmの範囲である。ここで平均孔径とは、例えば、実際のSEM写真（約100 nm×100 nmの範囲）で観察される細孔部分をコンピュータで画像処理（抽出）して、その穴を楕円と仮定し画像解析して得られた長軸の平均のことを指している。
- 10 $2r$ は20 nm以下であり、細孔の間隔（平均間隔を示す） $2R$ は30 nm以下である。好ましくは、細孔の径 $2r$ は1～15 nmであり、その間隔 $2R$ は5～20 nmである。また、長さ L は5 nm～数 μ m、好ましくは2 nm～1000 nmの範囲である。ここで平均孔径とは、例えば、実際のSEM写真（約100 nm×100 nmの範囲）で観察される細孔部分をコンピュータで画像処理（抽出）して、その穴を楕円と仮定し画像解析して得られた長軸の平均のことを指している。
- 15 ピュータで画像処理（抽出）して、その穴を楕円と仮定し画像解析して得られた長軸の平均のことを指している。

また、本発明の酸化物多孔質体内の細孔は、図1Bに示されるように、細孔と基板を直接つなげることができるが、これに限定されるものではなく、基板と細孔をつなげなくてもよい。

- 20 また、本発明に係る酸化物多孔質体シリコン酸化物（ SiO_x ）を主成分とする場合、アルミニウム酸化物（ AlO_x ）などの酸化物の他、アルゴン（Ar）、などの各種の元素を含有してもよい。シリコン酸化物領域におけるシリコン（Si）の含有量は酸素を除くすべての元素に対して80 atomic %以上、好ましくは85～99 atomic %の範囲である。

- 25 なお、第1の材料としてアルミニウムを用いた場合は、得られる多孔質体に含まれるアルミニウムの含有量は酸素を除くすべての元素に対して、0.

0.1～20 atomic%の範囲であり、好ましくは0.1～10 atomic%の範囲である。

なお、細孔の柱状形状とは上記サイズを満足するものであれば、任意のアスペクト比（長さ L ／孔径 $2r$ ）を有する形状を含むものである。なお、好ましくはアスペクト比（長さ L ／孔径 $2r$ ）は0.5～1000の範囲である。

以下、具体的に材料を特定し本発明を説明するが、本発明は、以下で説明する材料に限定されるものではない。

（3－1）シリコン酸化物多孔質体

本発明に係るシリコン酸化物多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン酸化物領域を有するシリコン酸化物多孔質体であって、該細孔の平均孔径が20 nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が30 nm以下であることを特徴とする酸化物多孔質体である。

柱状形状の細孔とシリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域を有する膜状のシリコン酸化物多孔質体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が20 nm以下で、平均間隔が30 nm以下であり、かつ前記細孔が前記シリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域で隔てられているのが好ましい。

前記細孔の平均孔径が1～15 nmであり、かつ細孔の平均間隔が5～20 nmであるのが好ましい。

前記シリコン酸化物領域が酸素を除くすべての元素の総量に対してシリコンを8.0 atomic%以上含有するのが好ましい。

前記シリコン酸化物領域がシリコン酸化物とアルミニウム酸化物を含有するのが好ましい。

前記シリコン酸化物が非晶質であるのが好ましい。

（3－2）ゲルマニウム酸化物多孔質体

本発明に係るゲルマニウム酸化物多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むゲルマニウム酸化物領域を有するゲルマニウム酸化物多孔質体であって、該細孔の平均孔径が20 nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が30 nm以下であることを特徴とする酸化物多孔質体である。

- 5 柱状形状の細孔とゲルマニウム酸化物を主成分とするゲルマニウム酸化物領域を有する膜状のゲルマニウム酸化物多孔質体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が20 nm以下で、平均間隔が30 nm以下であり、かつ前記細孔が前記ゲルマニウム酸化物を主成分とするゲルマニウム酸化物領域で隔てられているのが好ましい。

- 10 前記細孔の平均孔径が1～15 nmであり、かつ細孔の平均間隔が5～20 nmであるのが好ましい。

前記ゲルマニウム酸化物領域が酸素を除くすべての元素の総量に対してゲルマニウムを80 atomic %以上含有するのが好ましい。

- 15 前記ゲルマニウム酸化物領域がゲルマニウム酸化物とアルミニウム酸化物を含有するのが好ましい。

前記ゲルマニウム酸化物が非晶質であるのが好ましい。

(3-3) シリコンゲルマニウム酸化物多孔質体

- 次に、本発明のシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコンゲルマニウム酸化物領域を有するシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体であって、該細孔の平均孔径が20 nm以下であり、
20 且つ該細孔同士の平均間隔が30 nm以下であることを特徴とする酸化物多孔質体である。

- 柱状形状の細孔とシリコンゲルマニウム酸化物を主成分とするシリコンゲルマニウム酸化物領域を有する膜状のシリコンゲルマニウム酸化物多孔
25 質体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が20 nm以下で、平均間隔が30 nm以下であり、かつ前記

細孔が前記シリコンゲルマニウム酸化物を主成分とするシリコンゲルマニウム酸化物領域で隔てられているのが好ましい。

前記細孔の平均孔径が1～15 nmであり、かつ細孔の平均間隔が5～20 nmであるのが好ましい。

- 5 前記シリコンゲルマニウム酸化物領域が酸素を除くすべての元素の総量に対してシリコンとゲルマニウムの合計を80 atomic %以上含有するのが好ましい。

前記シリコンゲルマニウム酸化物領域のシリコン元素(Si)とゲルマニウム元素(Ge)の組成の割合を Si_xGe_{1-x} としたとき、 $0 < x < 1$ の
10 範囲であるのが好ましい。

前記シリコンゲルマニウム酸化物が非晶質であるのが好ましい。

(4) 本発明に係る酸化物多孔質体の製造方法

以下、本発明にかかる酸化物多孔質体の製造方法について詳細に説明する。
本発明に係る多孔質体の製造方法は、第1の材料と第2の材料を含み構成さ
15 れる構造体であって、該第1の材料を含み構成される柱状の部材が、該第2の材料を含み構成される領域に取り囲まれている構造体を用意する工程(図2A)、該構造体から該柱状の部材を除去する除去工程(図2B)、及び前記領域を酸化する工程(図2C)を有することを特徴とする。図2Aにおいて、21は柱状部材、22は基板、23は構造体、24は柱状の部材を取り
20 囲む領域である。

ここで、前記構造体には該第2の材料が、該第1の材料と第2の材料の全量に対して20 atomic %以上70 atomic %以下の割合で含まれているのがよい。但し、基板に垂直方向に並んだ柱状構造体が、前記領域中に分散している構造体を得られているのであれば上記割合に限定される
25 ものではない。本発明においては、前記構造体が、当該構造体から選択的に前記柱状構造体を除去できる材料の組み合わせにより得られている点が重

要である。

なお、前記除去工程後、必要に応じて、多孔質体の孔径を拡大する孔径拡大工程を行うこともできる（図2D）。勿論、除去工程後、酸化工程を行わずに、孔径拡大工程を行った後、酸化工程を行なってもよい。

- 5 前記第1の材料としては、例えばアルミニウムや金を、前記第2の材料としては、例えばSi、SiGe、Geあるいはこれらの組み合わせ材料を用いることができる。勿論、複数種類の材料を組み合わせてもよい。以下の説明においても同様である。

- 10 図3は、本発明に係る酸化物多孔質体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図3において、本発明に係る酸化物多孔質体の製造方法は、下記の（a）工程、（b）工程、（c）工程、（d）工程を有することを特徴とする。

（a）工程：まず第1の材料（例えばアルミニウム）と第2の材料（例えばシリコン）を用意する。

- 15 （b）工程：次に、該第1の材料と第2の材料を非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上に構造体を形成する。成膜されて得られる構造体は、第1の材料を含む柱状の部材と、前記第2の材料により形成され、該柱状の部材を取り囲む領域とを有する。第1の材料と第2の材料の全量に対して第2の材料を20～70 atomic %の割合で含有するように成膜す
20 ることで、柱状の部材が分散した構造体得られる。

（c）工程：次に、該構造体から柱状の部材をエッチング等により除去して細孔を形成する。構造体に酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、柱状の部材が選択的に除去されて細孔を有する多孔質体が形成される。

- 25 （d）工程：次に、該細孔を有する多孔質体を酸化して酸化物多孔質体を得る。

上記、(d)工程に引き続き、酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングを行なって、酸化物多孔質体の孔径を拡大する工程(e)を行なってもよい。

図4は、本発明に係る酸化物多孔質体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。

図4において、本発明のシリコン酸化物多孔質体の製造方法は、下記の(a)、(b)、(c)、(e')および(d)工程を有することを特徴とする。

(a)工程：まず第1の材料(例えばアルミニウム)と第2の材料(例えばシリコン)を用意する。

10 (b)工程：次に、第1の材料と第2の材料を非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上に構造体を形成する。成膜された構造体は、第1の材料を含む柱状の部材と、第2の材料から構成され該柱状の部材を取り囲む領域とを有し、第1の材料と第2の材料の全量に対して第2の材料を20～70 atomic %の割合で含有する。

15 (c)工程：次に、該構造体から柱状の部材を除去して多孔質体を形成する。該構造体に酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングを施すと、第1の材料を含む柱状の部材がエッチングされて細孔を有する多孔質体が形成される。

20 (e')工程：次に、酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングを行なって、形成された多孔質体の細孔の孔径を広げる。

(d)工程：さらに、該孔径を広げた細孔を有する多孔質体を酸化して酸化物多孔質体を得る。

次に、本発明に係る酸化物多孔質体の製造方法を図面に基づいて説明する。

図5A、図5B、図5C、図5D、図5Eおよび図6A、図6B、図6C、
25 図6E、図6Dは本発明に係る酸化物多孔質体の製造方法の一例を示す説明図である。

以下の工程 (a)、(b)、(c)、(d)、(e) は、図 5 A、図 5 B、図 5 C、図 5 D、図 5 E および図 6 A、図 6 B、図 6 C、図 6 D、図 6 E に対応する。

5 (a) 工程：第 1 の材料（例えばアルミニウム）と第 2 の材料（例えばシリコン）を用意する工程（図 5 A、図 6 A）

原料としての第 2 の材料及び第 1 の材料を、例えば、図 7 に示すように、第 1 の材料からなるターゲット 1 2 上に第 2 の材料からなるチップ 1 3 を配置する。

(b) 工程：構造体の形成（図 5 B、図 6 B）

10 次に、基板 2 2 上に構造体 2 3 を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を示す。

基板 2 2 上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、構造体 2 3 を形成する。構造体 2 3 は、第 1 の材料を主成分とする組成からなる柱状の部材 2 1 と、その周囲に配置される第 2 の材料を主成分とする領域 2 4 から構成される。

図 7 を用いて、非平衡状態で成膜する方法として、スパッタリング法を用いて構造体 2 3 を成膜する方法について説明する。なお、図 7 において、1 1 が基板、1 2 が第 1 の材料からなるスパッタリングターゲットである。スパッタリング法を用いる場合は、第 1 の材料と第 2 の材料の割合を簡単に変化させることができる。

図 7 に示したように、基板 1 1 上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、構造体 2 3 を形成する。

原料としての第 2 の材料及び第 1 の材料は、例えば、図 7 のように第 1 の材料のターゲット 1 2 上に第 2 の材料からなるチップ 1 3 を配することで達成される。このチップは、図 7 では、複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1 つであって

もよい。但し、均一な柱状の部材を領域 2 4 内に均一に分散させるには、基板 1 1 に対称（例えば同心円上）に配置しておくのがよい。

また、所定量の第 1 の材料と第 2 の材料との粉末を焼成して作製した焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。

- 5 また、第 1 の材料からなるターゲットと第 2 の材料からなるターゲットを別々に用意し、同時に両方のターゲットをスパッタリングする方法を用いてもよい。

- 10 形成される構造体膜中の第 2 の材料の量は、第 1 の材料と第 2 の材料の全量に対して 20～70 atomic % であり、好ましくは 25～65 atomic %、さらに好ましくは 30～60 atomic % である。第 2 の材料の量が斯かる範囲内であれば、領域 2 4 内に柱状の部材が分散した構造体 2 3 が得られる。

- 15 本発明において、第 2 の材料と第 1 の材料の割合等を示す atomic % とは、例えば、シリコンとアルミニウムなどの単原子の原子の数の割合を示し、atom % あるいは at % とも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法で構造体中の第 2 の材料と第 1 の材料の量を定量分析したときの値である。

- 20 なお、上記割合においては、atomic % を単位として用いているが、wt % を単位として用いる場合は、例えばシリコンが 20 atomic % 以上 70 atomic % 以下の場合は、20.65 wt % 以上 70.84 wt % 以下となる（atomic % から wt % への換算は、Al の原子量を 26.982、Si の原子量を 28.086 とし Al と Si の重量比を求め、（重量比）×（atomic %）の値から wt % に換算することができる。

- 25 また、基板温度としては、300℃以下であり、好ましくは 200℃以下であるのがよい。

なお、このような方法で構造体を形成すると、第 1 の材料と第 2 の材料が準

安定状態の共晶型組織となり、第1の材料が第2の材料からなるマトリックス中に数nmレベルのナノ構造体（柱状の部材）を形成し、第1の材料と第2の材料が自己組織的に分離する。そのときの第1の材料はほぼ円柱状形状であり、その孔径は1～10nmであり、間隔は3～15nmである。

- 5 構造体中の第2の材料の量は、例えば第1の材料からなるターゲット上に置く第2の材料からなるチップの量を変えることで制御できる。

非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、アルゴンガスを流したときの反応装置内の圧力は、0.2～1Pa程度、あるいは0.1～1Pa程度がよく、プラズマを形成するための出力は4インチターゲットの場合には150から1000W程度が好ましい。しかし、特に、これに限定されるものではなく、アルゴンプラズマが安定に形成される圧力及び出力
10 であればよい。特に、被成膜基板に、プラズマが実質的に接しない状態でスパッタリング法による成膜を行うのがよい。

基板としては、例えば石英ガラスやプラスチックをはじめとする絶縁体基板やシリコンやガリウム砒素をはじめとする半導体基板、金属基板などの基板や、これらの基板の上に1層以上の膜を形成したものが挙げられる。なお、アルミニウムシリコン構造体の形成に不都合がなければ、基板の材質、厚さ、機械的強度などは特に限定されるものではない。また、基板の形状としては平滑な板状のものに限らず、曲面を有するもの、表面にある程度の凹凸や段
15 差を有するものなどが挙げられるが、アルミニウムシリコン構造体に不都合がなければ、特に限定されるものではない。

非平衡状態で物質を形成する成膜法は、スパッタリング法が好ましいが抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（EB蒸着）をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。

- 25 また、成膜する方法としては、第2の材料と第1の材料を同時に形成する同時成膜プロセスを用いてもよいし、第2の材料と第1の材料を数原子層づ

つ積層する積層成膜プロセスを用いてもよい。

上記の様にして成膜された構造体 2 3 は、第 1 の材料を主成分とする組成からなる柱状の部材 2 1 と、その周囲の第 2 の材料を主成分とする領域 2 4 を備える。

5 柱状の部材 2 1 の組成は、第 1 の材料を主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、シリコン、酸素、アルゴンなどの他の元素を含有していてもよい。なお、主成分とは、柱状の部材部の成分構成比において、例えば第 1 の材料の割合が 8 0 a t o m i c % 以上、あるいは 9 0 a t o m i c % 以上の場合である。

10 また、第 1 の材料を含む柱状の部材の周囲を取り囲んでいる領域 2 4 の組成は、第 2 の材料を主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、アルミニウム、酸素、アルゴン、などの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分とは、領域 2 4 の成分構成比において第 2 の材料の割合が、例えば 8 0 a t o m i c % 以上、あるいは 9 0 a t o m i c % 以上である。

15 (c) 工程：細孔形成工程 (図 5 C、図 6 C)

上記の構造体 2 3 中の柱状の部材を選択的に除去する。この除去方法としては、第 1 の材料を選択的に溶解する酸やアルカリを用いたウェットエッチングが好ましい。その結果、構造体には、細孔 2 6 を有する領域 2 4 が主として残り、多孔質体 2 5 が形成される。なお、多孔質体 2 5 中の細孔は、間隔 2 R が 3 0 n m 以下、孔径 2 r が 2 0 n m 以下であるが、好ましくは、細孔の孔径 2 r は 1 ~ 1 5 n m であり、その中心間距離 2 R は 5 ~ 2 0 n m である。また、長さ L は 1 n m ~ 数 μ m の範囲である。なお、柱状の部材 2 1 を選択的に除去するとは、実質的に柱状の部分が除去されればよい。

25 ウェットエッチングに用いる溶液は、例えば、第 1 の材料としてアルミニウムを溶かし、第 2 の材料としてシリコンをほとんど溶解しない、りん酸、硫酸、塩酸、クロム酸溶液などの酸が挙げられるが、エッチングによる細孔

形成に不都合がなければ水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いることができ、特に酸の種類やアルカリの種類に限定されるものではない。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもよい。またエッチング条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する多孔質体に応じて、適宜設定することができる。

(d) 多孔質体の酸化処理 (図 5 D、図 6 D)

工程 (c) で作製された多孔質体 2 5 の酸化方法としては、酸素雰囲気中で加熱する方法の他、水蒸気中あるいは空気中での加熱、陽極酸化、酸素プラズマにさらすなどの任意の酸化処理方法が適用可能である。多孔質体を構成する第 2 の材料は酸化されて酸化物領域 2 9 となり、酸化物多孔質体 2 8 が得られる。なお、水分の多い酸あるいはアルカリを使うことで、工程 (c) と同時に酸化を行うことも可能である。なお、本発明においては、多孔質体を酸化処理することを主として述べているが、必要に応じて酸化処理に代えて、窒化処理などを行なってもよい。

また、本発明は、図 6 E 及び 6 D に示す様に、工程 (c) で作製された多孔質体 2 5 の細孔の拡大を行なった後に、酸素雰囲気中で加熱し、酸化物多孔質体を得る方法でもよい。また、孔壁全てを酸化物にする必要がない場合には、酸化工程の時間を短くしてもよい。

(e) および (e') 工程：細孔径の拡大工程 (図 5 E、図 6 E)

細孔径の拡大工程は、図 5 E に示す様に、工程 (d) で作製された酸化物多孔質体の細孔の拡大 (e) 工程を行う。または、図 6 E に示す様に、工程 (c) で作製された多孔質体 2 5 の細孔の拡大 (e') 工程を行う。

細孔径の拡大は、上記多孔質体または酸化物多孔質体に対して、それらを溶解する酸溶液 (例えばフッ化水素を薄めた溶液など)、あるいはアルカリ溶液 (水酸化ナトリウムなど) 中に浸すポアワイド処理 (孔径拡大処理) により、適宜、細孔径を広げることができる。

この溶液も特に細孔の拡大に問題がなければどのような酸及びアルカリを用いてもよい。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもよい。

また細孔孔径拡大（ポアワイド処理）条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する細孔の大きさに応じて、適宜設定することができる。

上記の様に、本発明に係る酸化物多孔質体の製造方法は、細孔の孔径の拡大を多孔質体の作製後に行う方法、またはシリコン酸化物多孔質体を作製した後に、細孔の孔径の拡大処理を行う方法が含まれる。

（４－１）シリコン酸化物多孔質体の製造方法

本発明に係るシリコン酸化物多孔質体の製造方法は、アルミニウムとシリコンを含み構成される構造体であって、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン構造体を用意する工程、該アルミニウムシリコン構造体から該アルミニウムを含む柱状の部材を除去する除去工程、該除去工程後あるいは同時に該アルミニウムシリコン構造体を酸化する工程を有することを特徴とする。

前記シリコン酸化物多孔質体の製造方法は、（a）アルミニウムとシリコンを用意する工程、（b）該アルミニウムとシリコンから非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン構造体を形成する工程、（c）該アルミニウムシリコン構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を有するシリコン多孔質体を形成する工程及び（d）該細孔を有するシリコン多孔質体を酸化する工程を有するのが好ましい。

前記シリコン酸化物多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンから非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を有するシリコン多孔質体を形成する工程、(d) 該細孔を有するシリコン多孔質体を酸化する工程及び(e) 該細孔の孔径を広げる工程を有するのが好ましい。

10 前記シリコン酸化物多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンから非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を有するシリコン多孔質体を形成する工程、15 (e') 該シリコン多孔質体の細孔の孔径を広げる工程及び(d) 該細孔を有するシリコン多孔質体を酸化する工程を有するのが好ましい。

前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングであるのが好ましい。

前記酸化する工程が熱酸化あるいは水溶液を用いた酸化であるのが好ましい。前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であるのが好ましい。

(4-2) ゲルマニウム酸化物多孔質体の製造方法

25 本発明に係るゲルマニウム酸化物多孔質体の製造方法は、アルミニウムとゲルマニウムを含み構成される構造体であって、アルミニウムを含む柱状の部

- 材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を用意する工程、該アルミニウムゲルマニウム構造体から該アルミニウムを含む柱状の部材を除去する
- 5 除去工程、該除去工程と同時あるいは後に該アルミニウムゲルマニウム構造体を酸化する工程を有することを特徴とする。

- 前記ゲルマニウム酸化物多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとゲルマニウムから非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と
- 10 該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を有するゲルマニウム多孔質体を形成する工程及び(d) 該細孔を有するゲルマニウム
- 15 多孔質体を酸化する工程を有するのが好ましい。

- 前記ゲルマニウム酸化物多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとゲルマニウムから非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを20～70 atomic %の割合で
- 20 含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を有するゲルマニウム多孔質体を形成する工程、(d) 該細孔を有するゲルマニウム多孔質体を酸化する工程及び(e) 該細孔の孔径を広げる工程を有するのが好
- 25 ましい。

前記ゲルマニウム酸化物多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとゲ

- ルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとゲルマニウムから非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を有するゲルマニウム多孔質体を形成する工程、(e') 該ゲルマニウム多孔質体の細孔の孔径を広げる工程及び(d) 該細孔を有するゲルマニウム多孔質体を酸化する工程を有するのが好ましい。
- 5
- 10 前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングであるのが好ましい。
- 前記酸化する工程が熱酸化あるいは水溶液を用いた酸化であるのが好ましい。前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であるのが好ましい。
- 15 (4-3) シリコンゲルマニウム酸化物多孔質体の製造方法
- 本発明に係る発明のシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体の製造方法は、アルミニウムとシリコンゲルマニウムを含み構成される構造体であって、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対してシリコンとゲルマニウムの合計量を 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を用意する工程、該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体から該アルミニウムを含む柱状の部材を除去する除去工程、該除去工程と同時あるいは後に該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を酸化する工程を有することを特徴とする。
- 20
- 25 前記シリコンゲルマニウム酸化物多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシ

リコンとゲルマニウムから非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対してシリコンとゲルマニウムの総量を20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を形成する工程及び(d) 該細孔を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を酸化する工程を有するのが好ましい。

10 前記シリコンゲルマニウム酸化物多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンとゲルマニウムから非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して
15 シリコンとゲルマニウムの総量を20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を形成する工程、(d) 該細孔を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を酸化する工程及び(e) 該細孔の孔
20 径を広げる工程を有するのが好ましい。

前記シリコンゲルマニウム酸化物多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンとゲルマニウムから非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して
25 シリコンとゲルマニウムの総量を20～70 atomic %の割合で含有

- するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を形成する工程、(e') 該シリコンゲルマニウム多孔質体の細孔の孔径を広げる工程及び(d) 該細孔を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を酸化する工程を有するのが好ましい。

前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングであるのが好ましい。

前記酸化する工程が熱酸化あるいは水溶液を用いた酸化であるのが好ましい。

- 10 前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であるのが好ましい。

(5) 酸化物多孔質体を作製するための他の方法

- 15 なお、酸化物多孔質体を得るには、上述した方法のみではなく、前記構造体23を陽極酸化することにより、多孔質の形成と酸化処理を実質的に同時に行うこともできる。

- 20 図8は、本発明に用いる陽極酸化装置の一例を示す概略図である。図8中、23は構造体23。(例えば柱状部材を構成する第1の材料としてアルミニウム、その周囲を取り囲む領域としてシリコンを有する構造体である。)、41は恒温槽、42はPt板のカソード、43は電解液、44は反応容器、45は陽極酸化電圧を印加する電源、46は陽極酸化電流を測定する電流計である。図では省略してあるが、このほか電圧、電流を自動制御したり、測定するコンピュータなどが組み込まれている。

- 25 構造体23およびカソード42は、恒温槽41により温度を一定に保たれた電解液43中に配置され、電源45よりアルミニウムシリコン混合膜1とカソード42との間に電圧を印加することで陽極酸化が行われる。

陽極酸化に用いる電解液は、例えば、シュウ酸、りん酸、硫酸、硝酸、ク

ロム酸溶液などが挙げられるが、陽極酸化による細孔形成に不都合がなければ特に限定されるものではない。また各電解液に応じた陽極酸化電圧、温度などの諸条件は、作製する酸化物多孔質体に応じて、適宜設定することができる。

- 5 陽極酸化により、構造体からアルミニウムが除去されて細孔が形成されると同時に、シリコン領域のシリコンの酸化が行われシリコン酸化物領域が形成される。その結果、構造体には、細孔を有するシリコン酸化物領域が残り、シリコン酸化物多孔質体が形成される。なお、シリコン酸化物多孔質体の細孔間隔及び径は、例えば間隔 $2R$ が 15 nm 以下、孔径 $2r$ が 10 nm 以下
- 10 である。細孔の孔径 $2r$ を $1\sim9\text{ nm}$ にし、その中心間距離 $2R$ を $3\sim10\text{ nm}$ にすることもできる。また、長さ L は $2\text{ nm}\sim$ 数 $\mu\text{ m}$ の範囲である。上記陽極酸化工程後、多孔質層の孔径を拡大する工程を行なってもよい。例えば、シリコンを溶解する酸溶液(例えばフッ化水素を薄めた溶液など)、あるいはアルカリ溶液(水酸化ナトリウムなど)中に浸すポアワイド処理(孔
- 15 径拡大処理)により、適宜、細孔径を広げることができる。

この溶液も特に細孔の拡大に問題がなければどのような酸及びアルカリを用いてもかまわない。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもかまわない。

- また細孔孔径拡大(ポアワイド処理)条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する細孔の大きさに応じて、適宜設定することができる。
- 20

(発明の経緯の説明)

本発明者らは、微細構造体に関して研究を進めていたところ、下記のような知見に至った。

- 即ち、スパッタリング法などの非平衡状態で材料を形成する成膜方法により、基板上にアルミニウムの膜を形成する際に、シリコンを添加したところ
- 25 所定条件下では自己形成的に柱状構造のアルミニウムがシリコンマトリッ

クス内に形成される場合があることを見出したのである。そこで、本発明者らは上記知見に基づき鋭意研究を進め、本発明を成すに至ったものである。

そこで、上記のように、アルミニウムシリコン構造体を形成する工程において、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いた理由は、このような非平衡状態で物質を形成する成膜法で作製されたアルミニウムシリコン構造体は、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムが数nmレベル程度の径を持ったナノ構造体（アルミニウムの柱状構造）を形成し、自己組織的に分離するからである。

また、シリコンの量をアルミニウムとシリコンの全量に対して、20～70 atomic%含有したアルミニウムシリコン膜を形成する理由は、この範囲のみでアルミニウムが柱状形状をしたナノ構造体を形成するからである。つまり、シリコンの量がアルミニウムとシリコンの全量に対して20 atomic%未満の場合は、アルミニウムを含む構造体の径あるいは大きさが20nmをこえて大きくなり、アルミニウムを含む柱状の部材を形成しない。一方、シリコンの量がアルミニウムとシリコンの全量に対して70 atomic%を越える場合は、通常の電子顕微鏡ではアルミニウムを含む柱状の部材を確認できない。

また、アルミニウムシリコン構造体において、りん酸や硫酸、塩酸を用いることで柱状構造をしたアルミニウムを含む柱状の部材を選択的に、エッチングすることができ、その結果シリコン内に細孔（ナノホール）を形成することができる。なお、前記エッチングが酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングであるのが好ましい。

また、本発明にかかるシリコン酸化物多孔質体の製造方法は、非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であることが望ましい。非平衡状態で物質を形成する成膜法をスパッタリング法で行うことで、真空蒸着法に比べて、アルミニウムとシリコンの組成比を維持しやすい。また、作製さ

れた細孔を有するシリコン多孔質体は、酸化処理するとその全体を酸化シリコンに変化させることができる。なお、上記酸化処理では、細孔壁表面や膜表面付近のみではなく、孔壁内部も含む多孔質体全体を酸化シリコンに変化させるのがよい。

- 5 また、作製された細孔（ナノホール）は、シリコンあるいは表面酸化シリコンを溶かす溶液に浸すことで、ナノホールの孔径を拡大することができる。前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングであるのが好ましい。

- 10 なお、本発明において、アルミニウムを含む柱状の部材を「アルミニウム柱状部材」としても表わす。

また、本発明に係るシリコン多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン領域を有するシリコン多孔質体であって、該細孔の平均孔径が0.5 nm以上20 nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が30 nm以下であることを特徴とする。

- 15 上記平均孔径は、好ましくは0.5 nm以上15 nm以下である。

また、平均間隔は好ましくは20 nm以下である。

- 20 なお、本発明に至った経緯について、柱状構造を構成する第1の材料としてアルミニウムを、そして該柱状構造体を取り囲む第2の材料としてシリコンを用いて説明したが、既述の材料、例えば第2の材料として、SiGe、Geやこれらの組み合わせ材料を用いた場合も同様である。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

（実施例1）

- 25 本実施例は図9に示したような平均細孔間隔 $2R$ が8 nmであり、平均細孔径 $2r$ が5 nmであり、高さ L が200 nmである細孔を有するシリコン酸化物多孔質体を形成した例を示す。

図7に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムシリコン構造体を約200 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ(101.6 mm)の円形のアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップを6枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar 流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWとした。また、基板温度は室温(25℃)とした。

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを6枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタリング条件により変化し、アルミニウムシリコン構造体の組成が約37 atomic %近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定するものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでもよいし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いてもよい。

なお、FE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて、アルミニウムシリコン構造体を観察したところ、図5Bのように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。また、アルミニウムを含む柱状の部材の孔径は6 nmであり、その平均中心間隔は8 nmであった。また、高さは200 nmであり、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材部分はシリコン領域によりお互いに分離されていた。

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムシリコン構造体を濃硫酸98%中にて24時間浸し、アルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンナノ構造体(シリコン多孔質体)が作製された。

次に、FE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて、濃硫酸エッチン

グしたアルミニウムシリコン構造体（シリコン多孔質体）を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はシリコン領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は6 nmであり、その平均間隔は約8 nmであった。また、断面をF E－S E Mにて観察した所、高さは200 nmであり、
5 それぞれの細孔部分はシリコン領域により隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく基板と細孔の底部が直接つながっていた。

なお、同様な方法でガラス基板上に作製されたシリコンナノ構造体（シリコン多孔質体）をラマン分光法により測定した所、非晶質シリコンであることが確かめられた。
10

最後に、作製されたシリコンナノ構造体（シリコン多孔質体）を酸素雰囲気中で加熱した。ここでは、大気圧で酸素を50 s c c m流しながら、800℃で2時間加熱した。この結果、シリコン酸化物多孔質体を作製された。

また、広域電子エネルギー損失構造解析（E E L S）により、シリコンナノ構造体（シリコン多孔質体）を酸化した試料を測定した所、この試料は酸素とシリコンが結合しており、この試料が酸化シリコンであることが確認できた。
15

なお、F E－S E M（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、作製したシリコン酸化物多孔質体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はシリコン酸化物に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は5 nmであり、その平均間隔は約8 nmであった。また、断面をF E－S E Mにて観察した所、高さは200 nmであり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。
20

この結果、図9に示されるようなシリコン酸化物多孔質体を作製された。シリコン酸化物領域中のシリコンの含有量は、酸素を除くすべての原子に対
25

して約 90 atomic % であった。

(実施例 2)

本実施例は、図 9 のように平均細孔間隔 $2R$ が 7 nm であり、平均細孔径 $2r$ が 4 nm である細孔を有するシリコン酸化物多孔質体を形成した例を示す。

図 7 に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 45 atomic % 含んだアルミニウムシリコン構造体を約 200 nm の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に 15 mm 角のシリコンチップ 13 を 8 枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量 : 50 sccm、放電圧力 : 0.7 Pa、投入電力 : 1 kW とした。また、基板温度は室温とした。

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを 8 枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン構造体の組成が約 45 atomic % 近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでもよいし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いてもよい。

また、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシリコン構造体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状は図 6 B のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。アルミニウムを含む柱状の部材部分の平均孔径は約 3 nm であり、その平均間隔は約 7 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材部分はお互いに独立していた。

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 45 atomic % 含んだアルミニウムシリコン構造体を濃硫酸 98 % 中にて 24 時間浸し、アルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、細孔を有するシリコンナノ構造体（シリコン多孔質体）が作製された。

また、作製されたシリコンナノ構造体（シリコン多孔質体）を FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 6 C のように、シリコン領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部分の平均孔径は約 3 nm であり、その平均間隔は約 7 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれの細孔部分はお互いに独立していた。

次に、細孔の孔径を拡大するために、25℃に保った水酸化ナトリウム 1 mol/l 中に 30 分間浸し、孔径の拡大を行った。

なお、孔径を拡大処理を行ったシリコンナノ構造体（シリコン多孔質体）を FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察したところ、基板真上方向から見た表面の形状はシリコン領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。また、そのとき観察した細孔部の孔径は 5 nm、その平均間隔は 7 nm、高さは 200 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコン領域により隔たれており、お互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。なお、X線回折法で作製した試料を測定した所、シリコンの結晶のピークは確認できず、シリコンは非晶質であった。

最後に、作製されたシリコンナノ構造体（シリコン多孔質体）を酸素雰囲気中で加熱した。ここでは、大気圧で酸素を 50 sccm 流しながら、800℃で 2 時間加熱した。この結果、シリコン酸化物多孔質体を作製された。なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、作製したシリコン酸化物多孔質体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はシリコン酸

化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は4 nmであり、その平均間隔は約7 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは200 nmであり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。

- 5 この結果、図9に示されるようなシリコン酸化物多孔質体が作製された。シリコン酸化物領域中のシリコンの含有量は、酸素を除くすべての原子に対して、約90 atomic %であった。

(実施例3)

- 10 本実施例は図9のように平均細孔間隔2Rが8 nmであり、平均細孔径2rが6 nm、高さLが10 nmである細孔を有したシリコン酸化物多孔質体を形成した例を示す。

- 15 図7に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムシリコン構造体を約10 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ(101.6 mm)の円形のアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップ13を6枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWとした。また、基板温度は室温とした。

- 20 なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを6枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン構造体の組成が約37 atomic %近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定するものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでもよい。
- 25 し、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いてもよい。

なお、FE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて、アルミニウムシ

リコン構造体を観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は図 5 B のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。このとき、アルミニウムナノ構造体部分の孔径 $2r$ は 6 nm 、その平均中心間隔 $2R$ は 8 nm 、高さ L は 10 nm であり、
5 また、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材部分はお互いに独立していた。

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 37 at om i c \% 含んだアルミニウムシリコン構造体をりん酸 5 wt \% 中にて 4 時間浸し、アルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。このとき、アルミニウムの選択エッチングとシリコンの酸化がりん酸溶液中で進行する為、その結果、シリコン酸化物多孔質体が作
10 製された。

次に、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、りん酸エッチングしたアルミニウムシリコン構造体（シリコン酸化物多孔質体）を観察した。
15 基板斜め上方向から見た表面の形状は図 5 C のように、シリコンに囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は 5 nm であり、その平均間隔は約 8 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 10 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。
20

最後に、作製されたシリコン酸化物多孔質体中の細孔の孔径を拡大するために、 25°C に保った BHF（Buffered HF）溶液（ $\text{HF}:\text{HN}_4\text{F}=1:5$ ）を純水で 100 倍に薄めた溶液を用いて、その溶液中にシリコン酸化物多孔質体を 10 分間浸し、孔径の拡大を行った。なお、FE-SEM
25 M（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、作製したシリコン酸化物多孔質体を観察したところ、基板真上方向から見た表面の形状はシリコン酸化物領域に

囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は6 nmであり、その平均間隔は約8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは10 nmであった。

この結果、図9に示されるようなシリコン酸化物多孔質体が作製された。

5 シリコン酸化物領域中のシリコンの含有量は、酸素を除くすべての原子に対して、約90 atomic %であった。

上記の各実施例に示した様に、本発明は、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムに対してシリコンを20 atomic %以上70 atomic %以下混合したアルミニウムシリコン構造体を形成し、アルミニウムシリコン構造体中のアルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングし、さらにそれを酸化することにより、平均間隔が15 nm以下、平均孔径が10 nm以下のシリコン酸化物により互いに分離された細孔を有するシリコン酸化物多孔質体を形成できる。

10

また、アルミニウムとシリコンの全量に対するシリコン含有量を調整することで、細孔の大きさ、間隔の制御が可能であり、基板に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を大面積に配置したシリコン酸化物多孔質体を作製することが可能になる。

15

また、本発明のシリコン酸化物多孔質体は、孔径の拡大処理を行うことで、細孔の大きさ、つまり細孔と細孔を隔てている壁の厚さを制御することが可能である。

20

また、本発明のシリコン酸化物多孔質体は、細孔下部に絶縁体などの膜が形成されないため、基板と細孔が直接つながることが可能である。

(実施例4)

本実施例は図9に示したような平均細孔間隔 $2R$ が15 nmであり、平均細孔径 $2r$ が11 nmであり、高さ L が200 nmである細孔を有するゲルマニウム酸化物多孔質体を形成した例を示す。

25

図7に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、ゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して30 atomic %含んだアルミニウムゲルマニウム構造体を約200 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ(101.6 mm)の円形のアルミニウムターゲット上に15 mm角のゲルマニウムチップを3枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 300 Wとした。また、基板温度は室温(25℃)とした。

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを3枚置いたものを用いたが、ゲルマニウムチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタリング条件により変化し、アルミニウムゲルマニウム構造体の組成が約30 atomic %近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを置いたものに限定するものではなく、ゲルマニウムターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでもよいし、ゲルマニウムとアルミニウムを焼結したターゲットを用いてもよい。

なお、FE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて、アルミニウムゲルマニウム構造体を観察したところ、図5Bのように、ゲルマニウム領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。また、アルミニウムを含む柱状の部材の孔径は12 nmであり、その平均中心間隔は15 nmであった。また、高さは200 nmであり、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材部分はゲルマニウム領域によりお互いに分離されていた。

このようなゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して30 atomic %アルミニウムゲルマニウム構造体を濃硫酸98%中にて24時間浸し、アルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチ

ングして細孔を形成した。この結果、ゲルマニウムナノ構造体が作製された。

次に、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、濃硫酸エッチングしたアルミニウムゲルマニウム構造体 (ゲルマニウム多孔質体) を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はゲルマニウム領域に囲まれた細孔が
5 二次元的に配列していた。細孔部の孔径は 1 2 n m であり、その平均間隔は約 1 5 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、高さは 2 0 0 n m であり、それぞれの細孔部分はゲルマニウム領域により隔たれておりお互いに独立していた。

最後に、作製されたゲルマニウムナノ構造体 (ゲルマニウム多孔質体) を
10 酸素雰囲気中で加熱した。ここでは、大気圧で酸素を 5 0 s c c m 流しながら、8 0 0 ° C で 2 時間加熱した。この結果、ゲルマニウム酸化物多孔質体
が作製された。

また、広域電子エネルギー損失構造解析 (E E L S) により、ゲルマニウムナノ構造体 (ゲルマニウム多孔質体) を酸化した試料を測定した所、この
15 試料は酸素とゲルマニウムが結合しており、この試料がゲルマニウム酸化物であることが確認できた。

なお、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、作製したゲルマニウム酸化物多孔質体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はゲルマニウム酸化物に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は
20 1 1 n m であり、その平均間隔は約 1 5 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、高さは 2 0 0 n m であり、それぞれの細孔部分はゲルマニウム酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。

この結果、図 9 に示されるようなゲルマニウム酸化物多孔質体
が作製された。

25 ゲルマニウム酸化物領域中のゲルマニウムの含有量は、酸素を除くすべての原子に対して約 9 0 a t o m i c % であった。

(実施例 5)

本実施例は、図 9 のように平均細孔間隔 $2R$ が 15 nm であり、平均細孔径 $2r$ が 12 nm である細孔を有するゲルマニウム酸化物多孔質体を形成した例を示す。

- 5 図 7 に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、ゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して 37 atomic\% 含んだアルミニウムゲルマニウム構造体を約 200 nm の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に 15 mm 角のゲルマニウムチップ 13 を 4 枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量： 50 sccm 、放電圧力： 0.7 Pa 、投入電力： 300 W とした。また、基板温度は室温 (25°C) とした。
- 10

- なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを 4 枚置いたものを用いたが、ゲルマニウムチップの枚数はこれ
- 15 に限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムゲルマニウム構造体の組成が約 37 atomic\% 近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを置いたものに限定したものではなく、ゲルマニウムターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでもよいし、ゲルマニウムとアルミニウムの粉末を焼結したターゲットを用いてもよい。
- 20

- また、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムゲルマニウム構造体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状は図 6 B のように、ゲルマニウム領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。アルミニウムを含む柱状の部材部分の平均孔径
- 25 は約 10 nm であり、その平均間隔は約 15 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれのアルミニ

ウムを含む柱状の部材部分はお互いに独立していた。

このようなゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して
37 atomic %含むアルミニウムゲルマニウム構造体を濃硫酸98%
中にて24時間浸し、アルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエ
5 ッチングして細孔を形成した。この結果、細孔を有するゲルマニウムナノ構
造体（ゲルマニウム多孔質体）が作製された。

また、作製されたゲルマニウムナノ構造体（ゲルマニウム多孔質体）をF
E-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察した。基板斜め上方向か
ら見た表面の形状は図6Cのように、ゲルマニウム領域に囲まれた細孔が二
10 次元的に配列していた。細孔部分の平均孔径は約10nmであり、その平均
間隔は約15nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高
さは200nmであり、それぞれの細孔部分はお互いに独立していた。

次に、細孔の孔径を拡大するために、25℃に保った水酸化ナトリウム1
mol/l中に30分間浸し、孔径の拡大を行った。

15 なお、孔径を拡大処理を行ったゲルマニウムナノ構造体をFE-SEM
（電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察したところ、基板真上方向から見た
表面の形状は図6Eのように、ゲルマニウム領域に囲まれた細孔が二次元的
に配列していた。また、そのとき観察した細孔部の孔径は13nm、その平
均間隔は15nm、高さは200nmであり、それぞれの細孔部分はゲルマ
20 ニウム領域により隔たれており、お互いに独立していた。また、細孔と基板
の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。なお、X線回折法で作製し
た試料を測定した所、ゲルマニウムの結晶のピークは確認できず、ゲルマ
ニウムは非晶質であった。

最後に、作製されたゲルマニウムナノ構造体（ゲルマニウム多孔質体）を
25 酸素雰囲気中で加熱した。ここでは、大気圧で酸素を50sccm流しながら、
800℃で2時間加熱した。この結果、ゲルマニウム酸化物多孔質体が

作製された。なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、作製したゲルマニウム酸化物多孔質体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はゲルマニウム酸化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は12 nmであり、その平均間隔は約15 nmであった。また、
5 断面をFE-SEMにて観察した所、高さは200 nmであり、それぞれの細孔部分はゲルマニウム酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。

この結果、図9に示されるようなゲルマニウム酸化物多孔質体を作製された。

10 ゲルマニウム酸化物領域中のゲルマニウムの含有量は、酸素を除くすべての原子に対して、約90 atomic%であった。

（実施例6）

本実施例は図9のように平均細孔間隔2Rが15 nmであり、平均細孔径2rが12 nm、高さLが10 nmである細孔を有したゲルマニウム酸化物多孔質体を形成した例を示す。
15

図7に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、ゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して37 atomic%含んだアルミニウムゲルマニウム構造体を約10 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ（101.6 mm）の円形のアルミニウムターゲット上に15 mm角のゲルマニウムチップ13を4枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50 sccm、放電圧力：0.7 Pa、投入電力：300 Wとした。また、基板温度は室温（25℃）とした。
20

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを4枚置いたものを用いたが、ゲルマニウムチップの枚数はこれ
25 に限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムゲル

マニウム構造体の組成が約 37 a t o m i c % 近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを置いたものに限定するものではなく、ゲルマニウムターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでもよいし、ゲルマニウムとアルミニウムの粉末を焼結したターゲットを用いてもよい。

なお、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムゲルマニウム構造体を観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は図 5 B のように、ゲルマニウム領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。このとき、アルミニウムナノ構造体部分の孔径 $2r$ は 10 nm、その平均中心間隔 $2R$ は 15 nm、高さ L は 10 nm であり、また、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材部分はお互いに独立していた。

このようなゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して 37 a t o m i c % アルミニウムゲルマニウム構造体をりん酸 5 w t % 中にて 1 時間浸し、アルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。このとき、アルミニウムの選択エッチングと同時に、ゲルマニウムの酸化がりん酸溶液中で進行する。その結果、ゲルマニウム酸化物多孔質体が作製された。

次に、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、りん酸エッチングしたアルミニウムゲルマニウム構造体 (ゲルマニウム酸化物多孔質体) を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 5 C のように、ゲルマニウムに囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は 9 nm であり、その平均間隔は約 15 nm であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、高さは 10 nm であり、それぞれの細孔部分はゲルマニウム領域により隔たれておりお互いに独立していた。

最後に、作製されたゲルマニウム酸化物多孔質体中の細孔の孔径を拡大す

るために、25℃に保ったBHF (Buffered HF) 溶液 (HF : H₄NF = 1 : 5) を純水で100倍に薄めた溶液を用いて、その溶液中にゲルマニウム酸化物多孔質体を5分間浸し、孔径の拡大を行った。なお、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、作製したゲルマニウム酸化物多孔質体を観察したところ、基板真上方向から見た表面の形状はゲルマニウム酸化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は12 nmであり、その平均間隔は約15 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは10 nmであった。

この結果、図9に示されるようなゲルマニウム酸化物多孔質体が作製された。ゲルマニウム酸化物領域中のゲルマニウムの含有量は、酸素を除くすべての原子に対して、約90 atomic %であった。

上記の各実施例に示した様に、本発明は、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムに対してゲルマニウムを20 atomic %以上70 atomic %以下混合したアルミニウムゲルマニウム構造体を形成し、アルミニウムゲルマニウム構造体中のアルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングし、さらにそれを酸化することにより、平均間隔が30 nm以下、平均孔径が20 nm以下のゲルマニウム酸化物により互いに分離された細孔を有するゲルマニウム酸化物多孔質体を形成できる。

また、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対するゲルマニウム含有量を調整することで、細孔の大きさ、間隔の制御が可能であり、基板に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を大面積に配置したゲルマニウム酸化物多孔質体を作製することが可能になる。

また、本発明のゲルマニウム酸化物多孔質体は、孔径の拡大処理を行うことで、細孔の大きさ、つまり細孔と細孔を隔てている壁の厚さを制御することが可能である。

また、本発明のゲルマニウム酸化物多孔質体は、細孔下部に絶縁体などの

膜が形成されないため、基板と細孔が直接つながることが可能である。

(実施例 7)

本実施例は図 9 に示したような平均細孔間隔 $2R$ が 10 nm であり、平均
細孔径 $2r$ が 7 nm であり、高さ L が 200 nm である細孔を有するシリコ
5 ンゲルマニウム酸化物多孔質体を形成した例を示す。

図 7 に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタリング法を用
いて、シリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニ
ウムの全量に対して 38 atomic\% 含んだアルミニウムシリコンゲル
マニウム構造体を約 200 nm の厚さに形成した。ターゲットには、直径が
10 4 インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に 15 mm
角のシリコンチップとゲルマニウムチップを各々 2 枚おいたものを用いた。
スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量: 50 sccm 、放電圧力:
 0.7 Pa 、投入電力: 300 W とした。また、基板温度は室温 (25°C)
とした。

15 なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコン
チップとゲルマニウムチップを各々 2 枚置いたものを用いたが、シリコン及
びゲルマニウムチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタリ
ング条件により変化し、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体の組成が
約 30 atomic\% 近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウム
20 ターゲット上にシリコン及びゲルマニウムチップを置いたものに限定する
ものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップ及びゲルマニウ
ムチップを置いたものでもよいし、ゲルマニウムターゲット上にアルミニウ
ムチップ及びシリコンチップを置いたものでもよいし、シリコンとゲルマニ
ウムとアルミニウムを焼結したターゲットを用いてもよい。

25 なお、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシ
リコンゲルマニウム構造体を観察したところ、図 5 B のように、シリコンゲ

ルマニウム領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。また、アルミニウムを含む柱状の部材の孔径は7 nmであり、その平均中心間隔は10 nmであった。また、高さは200 nmであり、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材部分はシリコンゲルマニウム領域によりお互いに分離されていた。

このようなシリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して38 atomic %含んだアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を濃硫酸98 %中にて24時間浸し、アルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンゲルマニウム（シリコンゲルマニウム多孔質体）ナノ構造体が作製された。

次に、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、濃硫酸エッチングしたアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体（シリコンゲルマニウム多孔質体）を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はシリコンゲルマニウム領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は7 nmであり、その平均間隔は約10 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは200 nmであり、それぞれの細孔部分はシリコンゲルマニウム領域により隔たれておりお互いに独立していた。

最後に、作製されたシリコンゲルマニウムナノ構造体（シリコンゲルマニウム多孔質体）を酸素雰囲気中で加熱した。ここでは、大気圧で酸素を50 sccm流しながら、800℃で2時間加熱した。この結果、シリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を作製された。

また、広域電子エネルギー損失構造解析（EELS）により、シリコンゲルマニウムナノ構造体（シリコンゲルマニウム多孔質体）を酸化した試料を測定した所、この試料は酸素とシリコンあるいはゲルマニウムが結合しており、この試料がシリコン酸化物とゲルマニウム酸化物の複合体であることが

確認できた。

なお、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、作製したシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はシリコンゲルマニウム酸化物に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は 6 n m であり、その平均間隔は約 1 0 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、高さは 2 0 0 n m であり、それぞれの細孔部分はシリコンゲルマニウム酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。

この結果、図 9 に示されるようなシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体が作製された。

シリコンゲルマニウム酸化物領域中のシリコンゲルマニウムの含有量は、酸素を除くすべての原子に対して約 9 0 a t o m i c % であった。

(実施例 8)

本実施例は、図 9 のように平均細孔間隔 2 R が 8 n m であり、平均細孔径 2 r が 6 n m である細孔を有するシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を形成した例を示す。

図 7 に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して 3 3 a t o m i c % 含んだアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を約 2 0 0 n m の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ (1 0 1 . 6 m m) の円形のアルミニウムターゲット上に 1 5 m m 角のシリコンチップを 3 枚、ゲルマニウムチップを 1 枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、R F 電源を用いて、A r 流量: 5 0 s c c m、放電圧力: 0 . 7 P a、投入電力: 3 0 0 W とした。また、基板温度は室温 (2 5 °C) とした。

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコン

チップを3枚、ゲルマニウムチップを1枚置いたものを用いたが、シリコンチップ及びゲルマニウムチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体におけるシリコンとゲルマニウムの総量の組成割合が約33 atomic %近辺
5 になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップ及びゲルマニウムチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にゲルマニウムチップ及びアルミニウムチップを置いたものでもよいし、ゲルマニウムターゲット上にシリコンチップ及びアルミニウムチップを置いたものでもよいし、シリコンとゲルマニウムとアルミニウムの粉末を焼結したターゲットを用いてもよい。
10

また、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状は、シリコンゲルマニウム領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。アルミニウムを含む柱状の部材部分の平均孔
15 径は約6 nmであり、その平均間隔は約8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは200 nmであり、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材部分はお互いに独立していた。

このようなシリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して33 atomic %含んだアルミニウムシリ
20 コンゲルマニウム構造体を濃硫酸98%中にて24時間浸し、アルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、細孔を有するシリコンゲルマニウムナノ構造体（シリコンゲルマニウム多孔質体）が作製された。

また、作製されたシリコンゲルマニウムナノ構造体（シリコンゲルマニウム多孔質体）をFE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察した。
25 基板斜め上方向から見た表面の形状は図6Cのように、シリコンゲルマニウ

ム領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部分の平均孔径は約 6 nm であり、その平均間隔は約 8 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれの細孔部分はお互いに独立していた。

- 5 次に、細孔の孔径を拡大するために、25℃に保った水酸化ナトリウム 1 mol/l 中に 30 分間浸し、孔径の拡大を行った。

- 10 なお、孔径を拡大処理を行ったシリコンゲルマニウムナノ構造体（シリコンゲルマニウム多孔質体）を FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察したところ、基板真上方向から見た表面の形状は、シリコンゲルマニウム領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。また、そのとき観察した細孔部の孔径は 7 nm、その平均間隔は 8 nm、高さは 200 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコンゲルマニウム領域により隔たれており、お互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。なお、X線回折法で作製した試料を測定した所、シリコン及びゲルマニウムに関する結晶のピークは確認できず、シリコン及びゲルマニウムは非晶質であった。

- 15 最後に、作製されたシリコンゲルマニウムナノ構造体（シリコンゲルマニウム多孔質体）を酸素雰囲気中で加熱した。ここでは、大気圧で酸素を 50 sccm 流しながら、800℃で 2 時間加熱した。この結果、シリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を作製された。なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、作製したシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を観察した。基板真上方向から見た表面の形状はシリコンゲルマニウム酸化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は 6 nm であり、その平均間隔は約 10 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコンゲルマニウム酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。
- 20
- 25

この結果、図 9 に示されるようなシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体が作製された。

シリコンゲルマニウム酸化物領域中のシリコンとゲルマニウムの合計含有量は、酸素を除くすべての原子に対して、約 90 atomic % であった。

5 (実施例 9)

本実施例は図 9 のように平均細孔間隔 $2R$ が 10 nm であり、平均細孔径 $2r$ が 8 nm、高さ L が 10 nm である細孔を有したシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を形成した例を示す。

図 7 に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、
10 シリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して 38 atomic % 含んだアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を約 10 nm の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に 15 mm 角のシリコンチップ及びゲルマニウムチップ 13 を各々 2 枚おいたものを用いた。
15 スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 300 W とした。また、基板温度は室温 (25℃) とした。

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップ及びゲルマニウムチップを各々 2 枚置いたものを用いたが、シリコン
20 チップ及びゲルマニウムチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体の組成が約 38 atomic % 近辺になればよい。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコン及びゲルマニウムチップを置いたものに限定するものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップやゲルマニウム
25 チップを置いたものでもよいし、ゲルマニウムターゲット上にアルミニウムチップやシリコンチップを置いたものでもよいし、シリコンとゲルマニウ

ムとアルミニウムの粉末を焼結したターゲットを用いてもよい。

なお、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は図 5 B のように、シリコンゲルマニウム領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。このとき、アルミニウムナノ構造体部分の孔径 $2r$ は 7 nm 、その平均中心間隔 $2R$ は 10 nm 、高さ L は 10 nm であり、また、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材部分はお互いに独立していた。

このようなシリコンゲルマニウムをアルミニウムとシリコンゲルマニウムの全量に対して 38 atomic \% 含んだアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体をりん酸 5 wt \% 中にて 1 時間浸し、アルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。このとき、アルミニウムの選択エッチングとともにシリコン及びゲルマニウムの酸化が水溶液中で進行する。その結果、シリコンゲルマニウム酸化物多孔質体が作製された。

次に、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、りん酸エッチングしたアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体(シリコンゲルマニウム酸化物多孔質体)を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 5 C のように、シリコンゲルマニウムに囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は 6 nm であり、その平均間隔は約 10 nm であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、高さは 10 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコンゲルマニウム領域により隔たれておりお互いに独立していた。

最後に、作製されたシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体中の細孔の孔径を拡大するために、 25°C に保った B H F (B u f f e r e d H F) 溶液 ($\text{HF} : \text{HN}_4\text{F} = 1 : 5$) を純水で 100 倍に薄めた溶液を用いて、その溶液

中にシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を10分間浸し、孔径の拡大を行った。なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、作製したシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を観察したところ、基板真上方向から見た表面の形状はシリコンゲルマニウム酸化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は8nmであり、その平均間隔は約10nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは10nmであった。

この結果、図9に示されるようなシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を作製された。シリコンとゲルマニウム酸化物領域中のシリコンとゲルマニウムの総含有量は、酸素を除くすべての原子に対して、約90atomic%であった。

上記の各実施例に示した様に、本発明は、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムに対してシリコンゲルマニウムを20atomic%以上70atomic%以下混合したアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成し、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体中のアルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングし、さらにそれを酸化することにより、平均間隔が30nm以下、平均孔径が20nm以下のシリコンゲルマニウム酸化物により互いに分離された細孔を有するシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を形成できる。

また、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対するシリコンとゲルマニウム総含有量を調整することで、細孔の大きさ、細孔間隔の制御が可能であり、基板に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を大面積に配置したシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体を作製することが可能になる。

また、本発明のシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体は、孔径の拡大処理を行うことで、細孔の大きさ、つまり細孔と細孔を隔てている壁の厚さを制御することが可能である。

また、本発明のシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体は、細孔下部に絶縁体などの膜が形成されないため、基板と細孔が直接つながることが可能である。

5 また、本発明は、シリコン酸化物、ゲルマニウム酸化物およびシリコンゲルマニウム酸化物中の細孔をさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。例えば、本発明のシリコン酸化物、ゲルマニウム酸化物およびシリコンゲルマニウム酸化物多孔質体は、それ自体発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として使用可能である。さらなる新規なナノ構造体の母材、鑄型などとして用いることもできる。さらに、フィルター、エッチング用マスクなどとして利用できる。

(実施例 10)

本実施例は図 9 に示すような平均細孔間隔 $2R$ が 8 nm であり、平均細孔径 $2r$ が 5 nm であり、高さ L が 200 nm である細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を形成する方法の一例を示す。

図 7 に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 37 atomic \% 含んだアルミニウムシリコン混合膜を約 200 nm の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に 15 mm 角のシリコンチップを 6 枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量: 50 sccm 、放電圧力: 0.7 Pa 、投入電力: 300 W とした。また、基板温度は室温 (25°C) とした。

25 なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを 6 枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタリング条件により変化し、アルミニウムシリコ

ン混合膜中のシリコン原子の組成が約 37 a t o m i c % 近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

なお、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察したところ、図 5 B のように、シリコンに囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。また、アルミニウム柱状構造体部分の平均孔径は 6 n m であり、その平均中心間隔は 8 n m であった。また、高さは 200 n m であり、それぞれのアルミニウム柱状構造体部分はシリコン領域によりお互いに分離されていた。

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 37 a t o m i c % 含んだアルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化装置を用いて、陽極酸化処理を施し、細孔を形成した。電解液は 7 m o l / l に調節した硫酸水溶液を用い、恒温槽により溶液を 20℃ に保持し、陽極酸化電圧は 5 V とした。この結果、シリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

次に、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、陽極酸化したアルミニウムシリコン混合膜 (シリコン酸化物ナノ構造体) を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は、図 9 のようにシリコン酸化物領域 33 に囲まれた細孔 32 が二次元的に配列していた。細孔部の平均孔径は約 5 n m であり、その平均間隔は約 8 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、高さは 200 n m であり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく基板と細孔の底部が直接つながっていた。

なお、広域電子エネルギー損失構造解析 (E E L S) により、シリコン酸化物ナノ構造体を酸化した試料を測定した所、この試料は酸素とシリコンが

結合しており、この試料が酸化シリコンであることが確認できた。

また、誘導結合型プラズマ発光分析法（ICP法）により、シリコン酸化物ナノ構造体を酸化した試料中のアルミニウムとシリコンの量を測定した所、アルミニウムとシリコンの全量に対するアルミニウムの量は5 a t o m i c %、シリコンの量は95 a t o m i c %であった。

この結果、図9に示されるようなシリコン酸化物ナノ構造体が作製されたことが確認された。

（実施例11）

本実施例は図9のように平均細孔間隔2Rが7nmであり、平均細孔径2rが5nmである細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を形成する方法の一例を示す。

図7に示すように、石英基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して45 a t o m i c %含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ（101.6mm）の円形のアルミニウムターゲット上に15mm角のシリコンチップを8枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50 s c c m、放電圧力：0.7 Pa、投入電力：1 kWとした。また、基板温度は室温とした。

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを8枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜のシリコン原子の組成が約45 a t o m i c %近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

また、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。基板真上方向から見た表面の形状は図 5 B のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の平均孔径は約 3 nm であり、その平均間隔は約 7 nm であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれのアルミニウム柱状構造体部分はお互いに独立していた。

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 45 at om i c % 含んだアルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化装置を用いて、陽極酸化処理を施し、細孔 32 を形成した。電解液は 7 m o l / l に調節した硫酸水溶液を用い、恒温槽により溶液を 10 °C に保持し、陽極酸化電圧は 5 V とした。この結果、シリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

また、作製されてシリコン酸化物ナノ構造体を F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 5 C のように、シリコン酸化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部分の平均孔径は約 2 nm であり、その平均間隔は約 7 nm であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれの細孔部分はお互いに独立していた。

次に、細孔の孔径を拡大するために、65 °C に保った水酸化ナトリウム 1 m o l / l 中に 2 分間浸し、孔径の拡大を行った。

なお、孔径を拡大処理を行ったシリコン酸化物ナノ構造体を F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は図 9 のように、シリコン酸化物領域 33 に囲まれた細孔 52 が二次元的に配列していた。また、そのとき観察した細孔部の孔径は 5 nm、その平均間隔は 7 nm、高さは 200 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれており、お互いに独立していた。また、細孔

と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。

この結果、図 9 に示されるようなシリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

(実施例 1 2)

本実施例は図 9 のように平均細孔間隔 $2R$ が 8 nm であり、平均細孔径 $2r$ が 6 nm 、高さ L が 10 nm である細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を形成した例を示す。

図 7 に示すように、シリコン基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 37 atomic \% 含んだアルミニウムシリコン混合膜を約 10 nm の厚さに形成した。ここではシリコンの粉末とアルミニウムの粉末を $63\text{ atomic \%} : 37\text{ atomic \%}$ で混合して、焼結したアルミニウム・シリコン混合焼結体ターゲットを用いた。スパッタリング条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量： 50 sccm 、放電圧力： 0.7 Pa 、投入電力： 300 W とした。また、基板温度は室温 (25°C) とした。

なお、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は図 5 B のように、シリコンに囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。このとき、アルミニウム柱状構造体体部分の平均孔径 $2r$ は 6 nm 、その平均中心間隔 $2R$ は 8 nm 、高さ L は 10 nm であり、また、それぞれのアルミニウム柱状構造体部分はお互いに独立していた。

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 37 atomic \% 含んだアルミニウムシリコン混合膜を図 8 に示した陽極酸化装置を用いて、陽極酸化処理を施し、細孔を形成した。電解液は 7 mol/l に調節した硫酸水溶液を用い、恒温槽により溶液を 20°C に保持し、陽極酸化電圧は 3 V とした。この結果、シリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

次に、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、陽極酸化したア

ルミニウムシリコン混合膜（シリコン酸化物ナノ構造体）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状はシリコン酸化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は5 nmであり、その平均間隔は約8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは10 nmであり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。

最後に、作製されたシリコン酸化物ナノ構造体中の細孔の孔径を拡大するために、25℃に保ったBHF（Buffered HF）溶液（HF：HN₄F=1：5）を純水で100倍に薄めた溶液を用いて、その溶液中にシリコン酸化物ナノ構造体を10分間浸し、孔径の拡大を行った。なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、作製したシリコン酸化物ナノ構造体を観察したところ、基板真上方向から見た表面の形状は、図9に示すように、シリコン酸化物領域33に囲まれた細孔32が二次元的に配列していた。細孔の平均孔径は6 nmであり、その平均間隔は約8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは10 nmであった。

この結果、図9に示されるようなシリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

上記の各実施例に示したように、本発明は、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %混合したアルミニウムシリコン混合膜を形成し、その混合膜を陽極酸化することで、平均間隔が15 nm以下、平均孔径が10 nm以下のシリコン酸化物領域により互いに分離された細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を半導体加工技術に比べて安価でかつ簡単に形成することができる。

また、すべて室温程度の温度でのプロセスが可能となり、高い温度に弱い有機物基板等を使用することも可能となり、シリコン酸化物ナノ構造体の応用

範囲を拡大することができる。

産業上の利用可能性

5 本発明は、シリコン酸化物中の細孔をさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。例えば、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体は、それ自体発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として使用可能であるが、さらなる新規なナノ構造体の母材、鋳型などとして用いることもできる。また、フィルターとしても使用できる。

請 求 の 範 囲

1. 多孔質体であって、複数の柱状の孔とそれを取り囲む領域を備え、該領域はS i、G eあるいはこれらの組み合わせ材料を含み構成される酸化物非晶質領域であることを特徴とする多孔質体。
5
2. 前記柱状の孔は、実質的に分岐していない請求項1記載の多孔質体。
3. 前記複数の孔同士の平均中心間距離が30nm以下である請求項1あるいは2に記載の多孔質体。
10
4. 前記柱状の孔の径が20nm以下である請求項1から3のいずれかに記載の多孔質体。
5. 前記複数の孔の孔径が深さ方向に実質的に同一である請求項1から4のいずれかに記載の多孔質体。
15
6. 前記酸化物非晶質領域には、アルミニウムが含まれている請求項1から5のいずれかに記載の多孔質体。
20
7. 前記多孔質体は基板上に形成されており、前記柱状の孔の深さ方向が、該基板に対して略垂直である請求項1から6のいずれかに記載の多孔質体。
8. 第1の材料と第2の材料を含み構成される構造体から該第1の材料を除去して得られる酸化物多孔質体であって、該構造体は、該第1の材料を含み構成される柱状の部材が、該第2の材料を含み構成される非晶質領域に取
25

り囲まれている構造を有し、且つ該構造体には該第2の材料が、該第1の材料と第2の材料の全量に対して20 atomic %以上70 atomic %以下の割合で含まれていることを特徴とする多孔質体。

5 9. 前記第1の材料がアルミニウムである請求項8記載の多孔質体。

10. 前記第2の材料がSi、Ge、SiGeあるいは、これらの組み合わせ材料を含む請求項8あるいは9に記載の多孔質体。

10 11. 前記複数の孔同士の平均中心間距離が30 nm以下である請求項8から10のいずれかに記載の多孔質体。

12. 前記柱状の孔の径が20 nm以下である請求項8から11のいずれかに記載の多孔質体。

15

13. 第1の材料と第2の材料を含み構成される構造体であって、該第1の材料を含み構成される柱状の部材が、該第2の材料を含み構成される領域に取り囲まれている構造体を用意する工程、該構造体から該柱状の部材を除去する除去工程、及び前記領域を酸化する工程を有することを特徴とする多孔質体の製造方法。

20

14. 前記構造体には該第2の材料が、該第1の材料と第2の材料の全量に対して20 atomic %以上70 atomic %以下の割合で含まれている請求項13に記載の多孔質体の製造方法。

25

15. 前記第1の材料がアルミニウムを含む請求項14記載の多孔質体の

製造方法。

16. 前記第2の材料がSi, Ge, SiGe、あるいはこれらの組み合わせ材料を含む請求項14に記載の多孔質体の製造方法。

5

17. 前記構造体が、非平衡状態で成膜する成膜法を用いて形成されている請求項13に記載の多孔質体の製造方法。

10

18. 前記除去工程が、酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングである請求項13に記載の多孔質体の製造方法。

19. 前記除去工程後、当該除去工程により形成される細孔の孔径を広げる工程を有する請求項13から18のいずれかに記載の多孔質体の製造方法。

15

20. 前記柱状の部材の径が20nm以下であり、前記複数の柱状の部材同士の平均中心間距離が30nm以下である請求項13から19のいずれかに記載の多孔質体の製造方法。

20

21. 前記除去工程により前記多孔質体を形成後、前記領域を酸化処理する請求項13に記載の多孔質体の製造方法。

22. 前記除去工程により前記構造体に細孔を形成すると同時に、前記領域を酸化処理する請求項13に記載の多孔質体の製造方法。

25

23. アルミニウムとシリコンを含み構成される構造体であって、アルミ

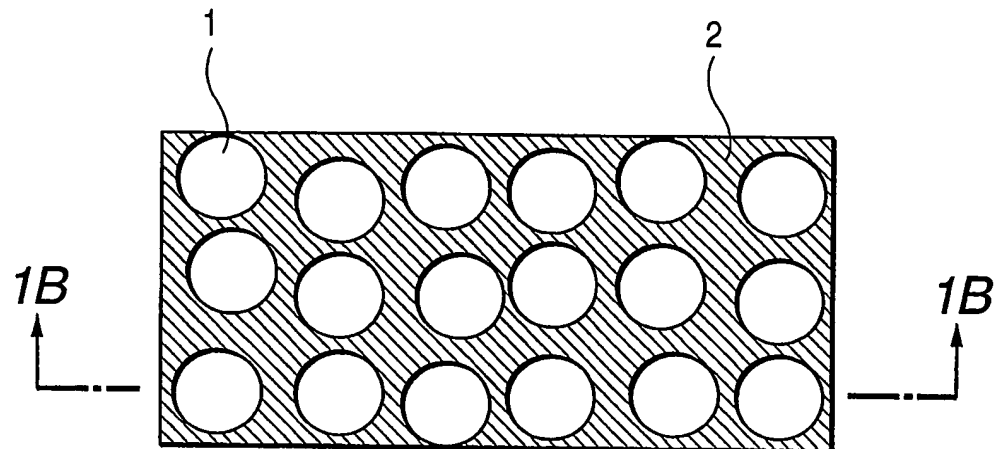
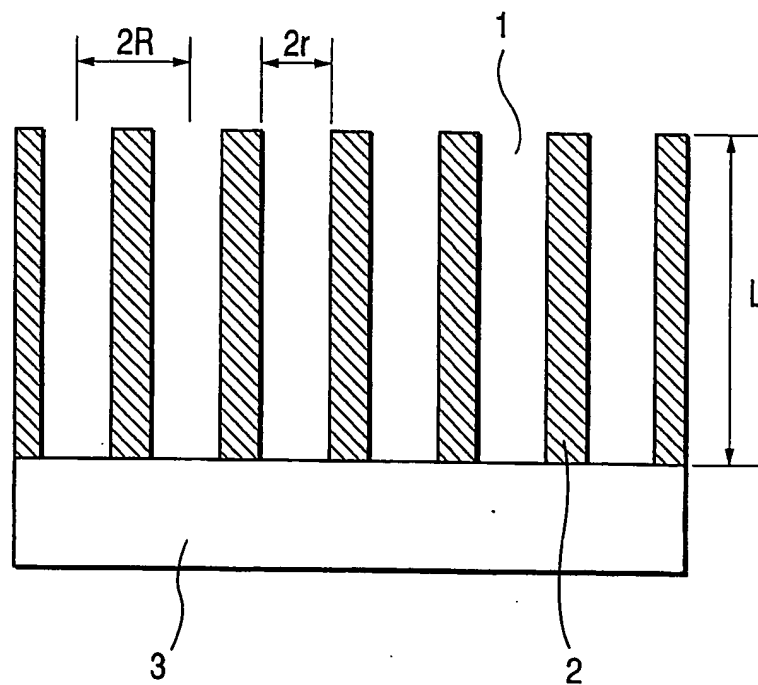
- ニウムを含み構成される柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、且つアルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20 atomic % 以上 70 atomic % 以下含有する構造体を用意する工程、該構造体から該柱状の部材を除去して多孔質体を形成する工程、及び該多孔質体を酸化する工程を有することを特徴とする多孔質体の製造方法。
- 5

24. 前記シリコン領域には、ゲルマニウムが含まれている請求項 21 記載の多孔質体の製造方法。

- 10 25. アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20 atomic % 以上 70 atomic % 以下の割合で含有する構造体を用意する工程、及び該構造体を陽極酸化処理する工程を有する多孔質体の製造方法。

- 15 26. 請求項 1、あるいは 8 に記載の多孔質体を利用したフィルター。

27. 請求項 1、あるいは 8 に記載の多孔質体を利用したマスク材。

FIG. 1A*FIG. 1B*

2/9

FIG. 2A

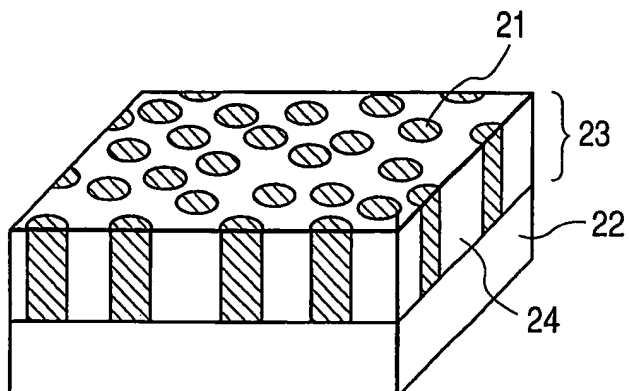


FIG. 2B

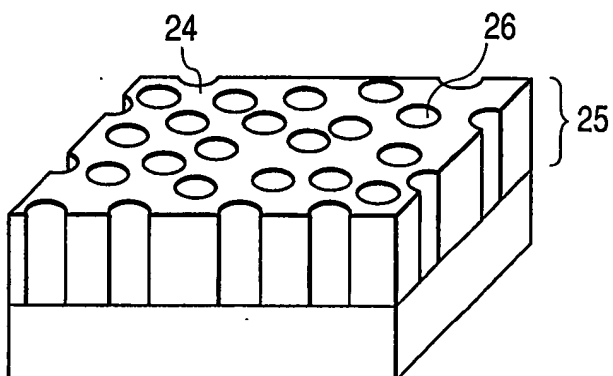


FIG. 2C

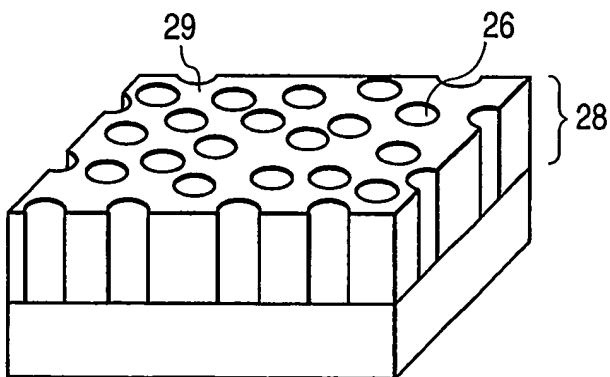


FIG. 2D

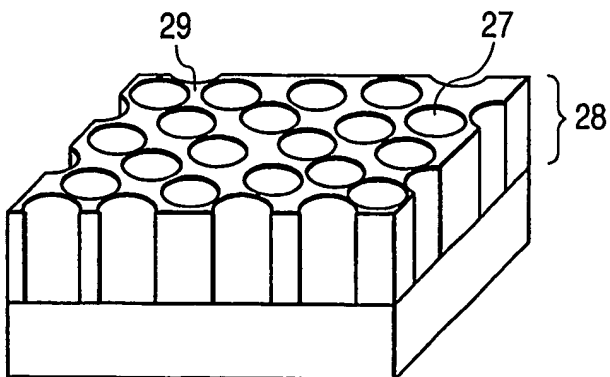


FIG. 3

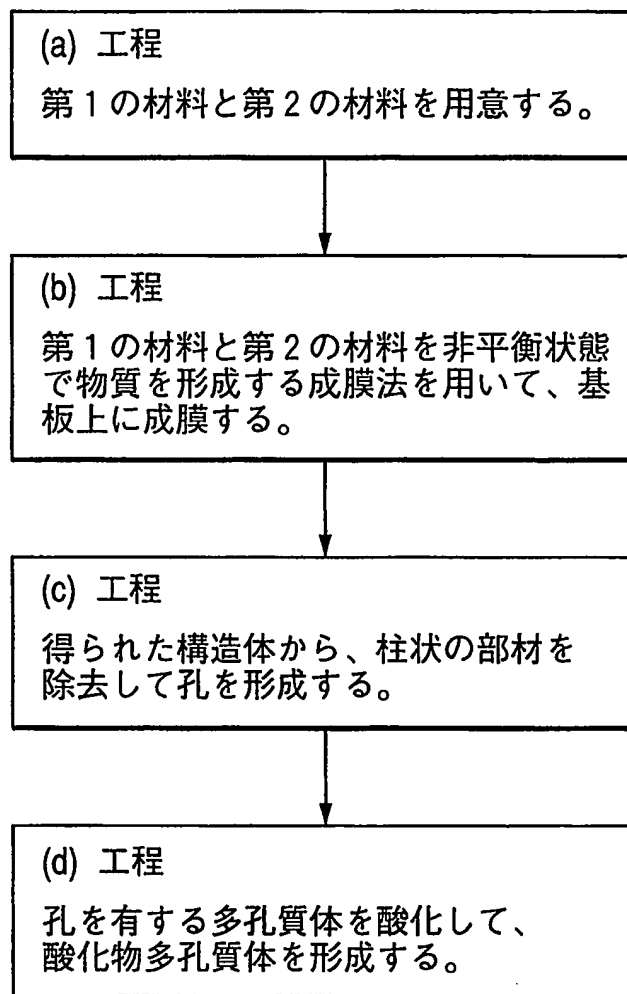
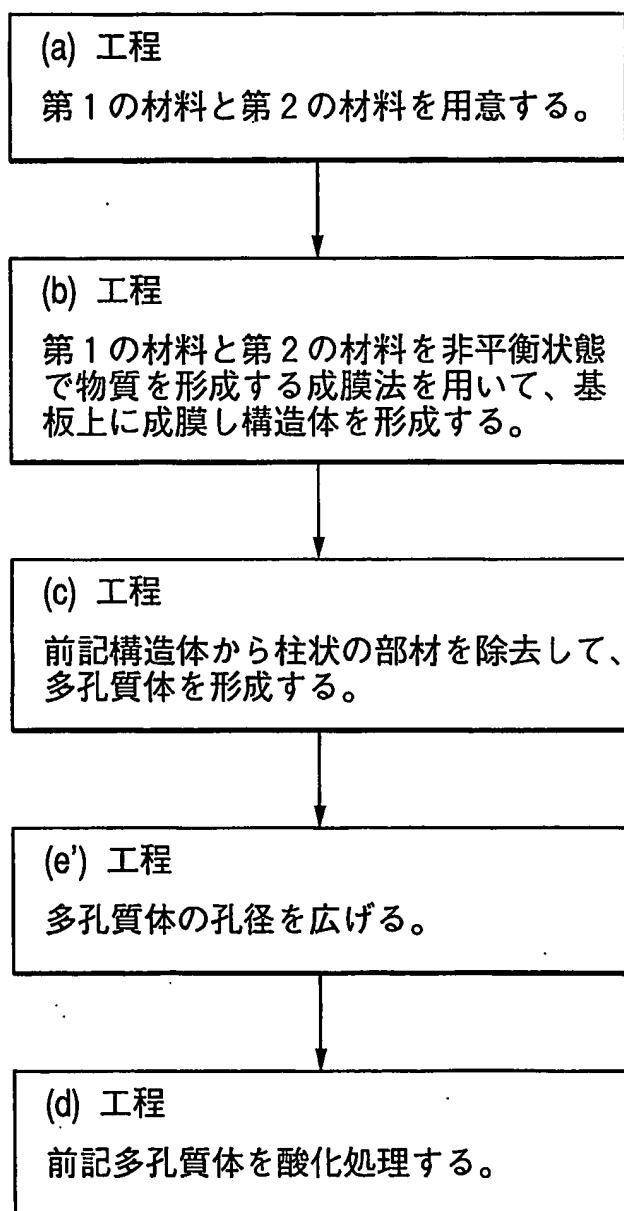


FIG. 4



5/9

FIG. 5A

第1の材料と第2の材料を用意する工程

FIG. 5B

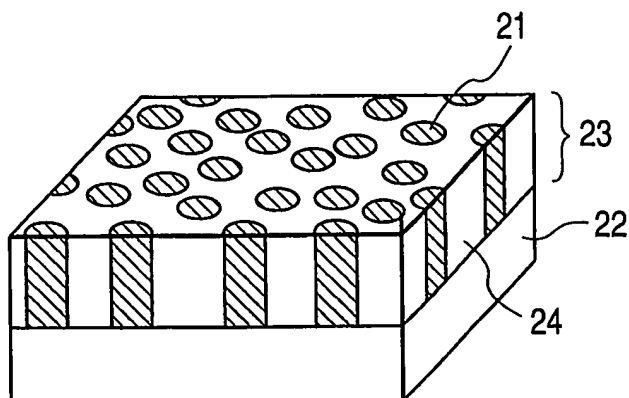


FIG. 5C

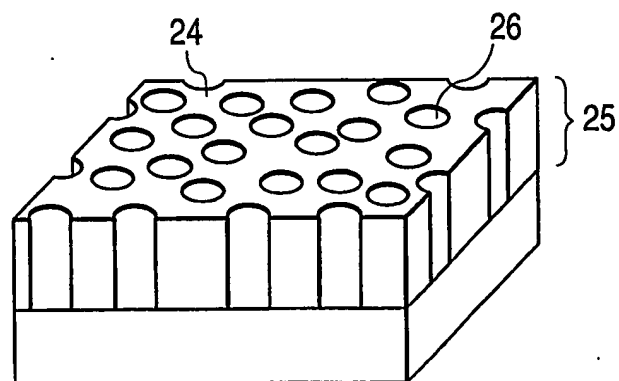


FIG. 5D

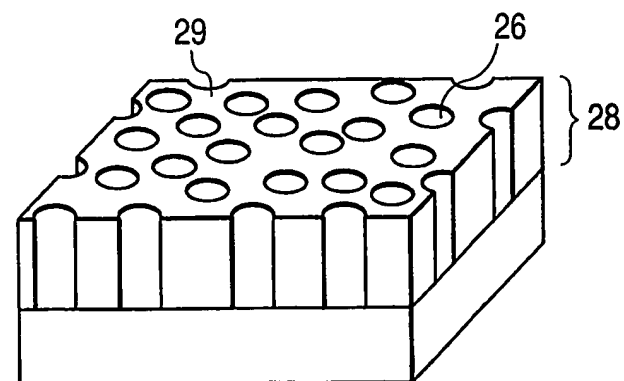
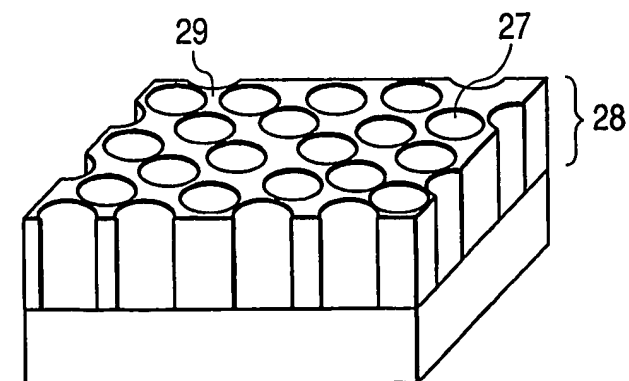


FIG. 5E



6/9

FIG. 6A

第1の材料と第2の材料を用意する工程

FIG. 6B

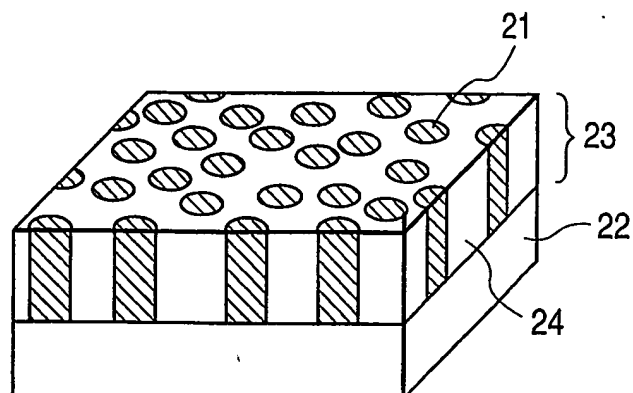


FIG. 6C

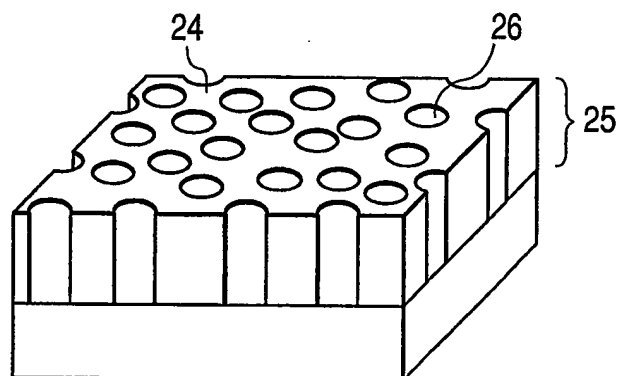


FIG. 6E

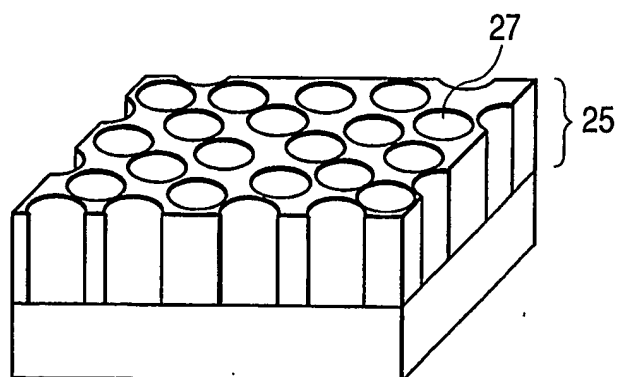
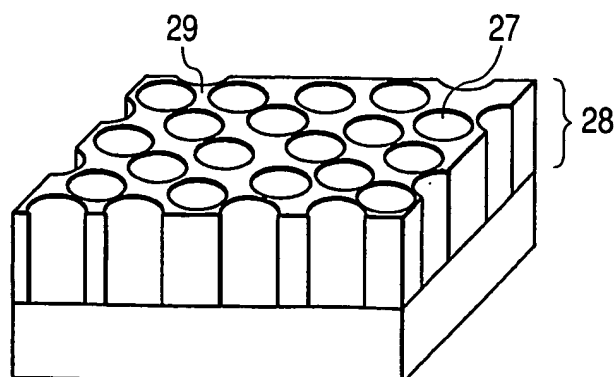


FIG. 6D



7/9

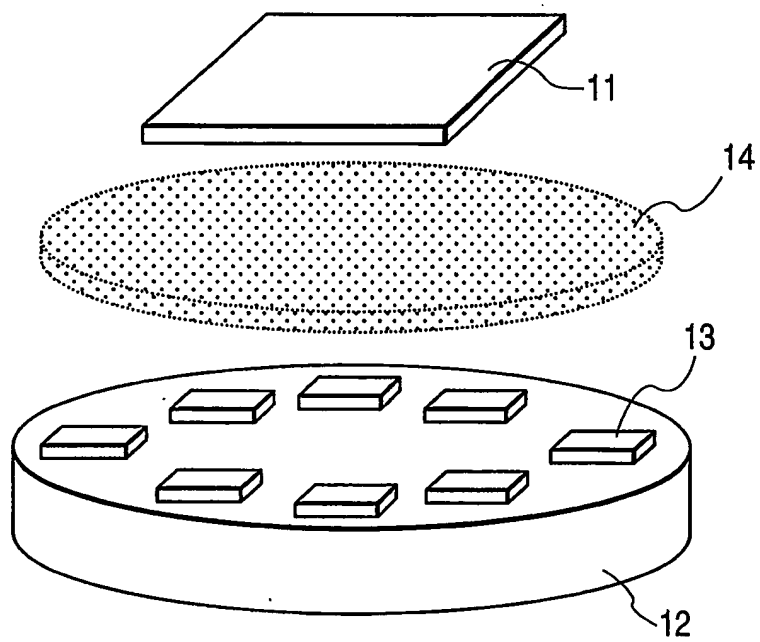
FIG. 7

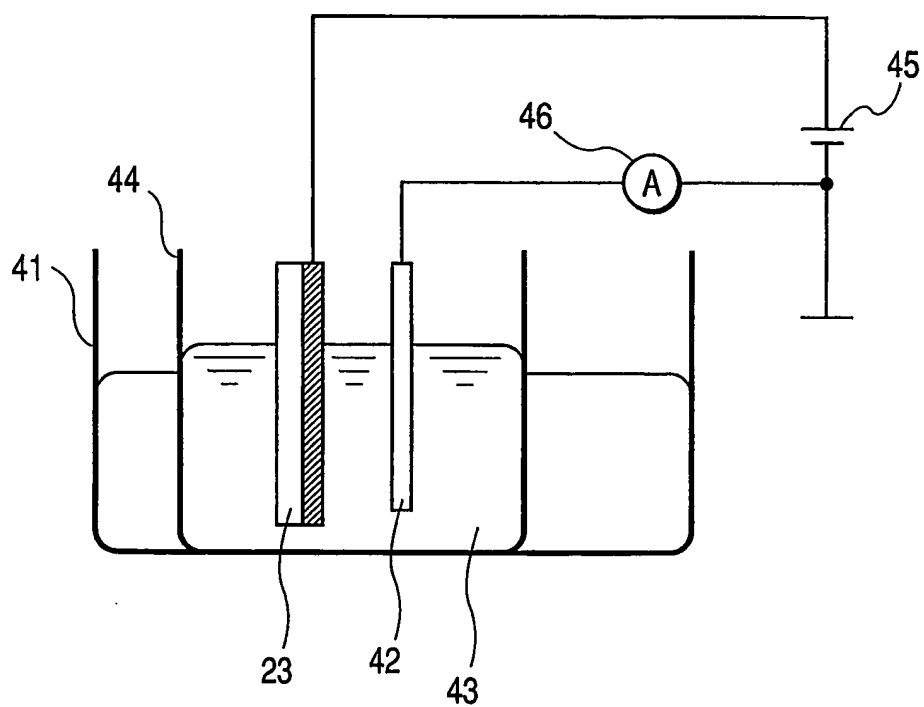
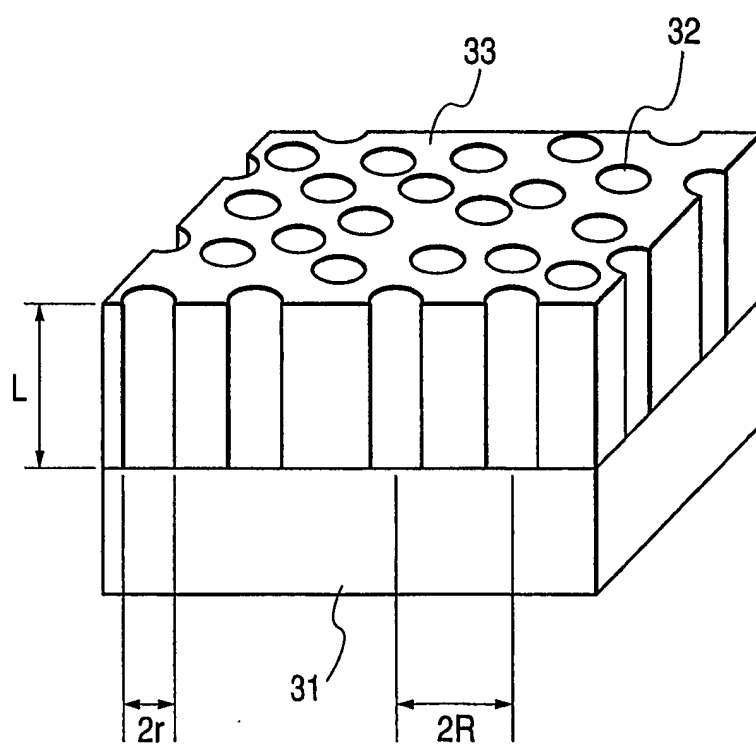
FIG. 8

FIG. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C30/00, B82B3/00, C01B33/12, C01G17/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C30/00, B82B3/00, C01B33/12, C01G17/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-270473 A (NOK Kabushiki Kaisha), 24 November, 1987 (24.11.87), (Family: none)	1-27

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 June, 2003 (10.06.03)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 30/00, B82B 3/00, C01B 33/12, C01G 17/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 30/00, B82B 3/00, C01B 33/12, C01G 17/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2003年

日本国登録実用新案公報 1994—2003年

日本国実用新案登録公報 1996—2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62-270473 A (エヌオーケー株式会社) 1987. 11. 24 (ファミリーなし)	1-27

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 06. 03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

~~As rescanning these documents will not correct the image~~
**problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**